QUALITATIVE ANALYSE
MIT HILFE VON
TÜPFELREAKTIONEN

THEORETISCHE GRUNDLAGEN
UND
PRAKTISCHE AUSFÜHRUNG

VON

DR. FRITZ FEIGL
PRIVATDOZENT AN DER UNIVERSITÄT WIEN
ABTEILUNGSLEITER AM II. CHEM. INSTITUT

MIT 12 FIGUREN IM TEXT
UND 2 FARBIGEN TAFELN

1931

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

PAUL DÜNNHAUPT, KÖTHEN (ANHALT)

Vorwort.

In den letzten Jahren ist der Tüpfelanalyse und der analytischen Nachweisung durch Tüpfel- oder Tropfreaktionen, denen ich vor etwa 10 Jahren eine ausführliche Untersuchung und in der nachfolgenden Zeit mehrere weitere Abhandlungen gewidmet habe, von verschiedener Seite eine erhöhte Beachtung zugewendet worden. Dies drückt sich darin aus, daß eine Reihe von Veröffentlichungen über dieses Gebiet erschienen sind, aus denen durchwegs die Brauchbarkeit der Tüpfelanalyse als analytischer Arbeitsbehelf hervorgeht; alle bisherigen Ergebnisse zeigen, daß damit ein Arbeitsgebiet eröffnet und einer weiteren Bearbeitung zugänglich gemacht ist, das in mehrfacher Hinsicht den Forderungen unserer Zeit nach Rationalisierung der chemischen Arbeit entgegenkommt. Die Tüpfelanalyse stellt zunächst eine Halbmikromethode dar, die eine weitgehende Ersparnis an Zeit-, Material- und Arbeitsaufwand ermöglicht, in vielen Fällen darf sie sogar, was die Erfassung kleiner Substanzmengen anlangt, als reine Mikromethode aufgefaßt werden, die nach ihrer Verwendbarkeit den klassischen Methoden der qualitativen Mikroanalyse nicht nachsteht; dies ist zum Teil darauf zurückzuführen, daß das Tüpfeln nicht nur eine Auswertung empfindlicher Reaktionen gestattet, sondern auch durch Kapillaritätserscheinungen am Papier häufig noch eine wesentliche Empfindlichkeitssteigerung von Nachweisen ermöglicht.

Bisher sind Tüpfelnachweise zur Identifizierung bestimmter Stoffe im Verlaufe des systematischen Analysenganges, zur Erkennung von Bestandteilen in Gemischen, sowie zur Lösung besonderer Aufgaben mit Erfolg herangezogen worden. Es erscheint aber schon jetzt als sehr wahrscheinlich und es liegen hierfür bereits Angaben vor, daß ein weiterer Ausbau der Tüpfelmethoden, vornehmlich durch eine sinngemäße Anwendung neuer spezifischer Nachweismethoden, auch die Möglichkeit einer vollständigen Analyse von Stoffgemischen schaffen wird. Für die Weiterarbeit in dieser Richtung erscheint eine zusammenfassende Darstellung dessen, was bisher Ergebnis einschlägiger Untersuchungen ist, erforderlich; eine solche Darstellung besteht bisher noch nicht, das Tatsachenmaterial ist in der Zeitschriftenliteratur zerstreut und die

Lehrbuchliteratur, welche ja vor allem die allgemeinen Prinzipien der analytischen Chemie und hinreichend überprüfte Verfahren darzustellen hat, kann naturgemäß der Tüpfelanalyse nur einen geringen Raum zuweisen. Dieser Umstand, sowie die mehrfache Aufforderung wohlmeinender Freunde und Kollegen und nicht zuletzt der Wunsch meiner Hörer hat mich veranlaßt, das vorliegende Buch zu schreiben. Es ist als Werbeschrift für das in vieler Hinsicht reizvolle und auch praktisch bedeutungsvolle Gebiet der Tüpfelanalyse gedacht und möge als solche aufgenommen werden.

Einer derartigen Werbung dürfte durch eine eingehende Beschreibung aller Tüpfelreaktionen nur dann gedient sein, wenn sie auch den mit der besonderen Arbeitsweise nicht vertrauten Fachkollegen in den Stand setzt, sämtliche Tüpfelnachweise zu reproduzieren. Ich habe deshalb jede Reaktion unter Beifügung aller hierzu erforderlichen Reagenzien so eindeutig beschrieben, daß eine Überprüfung ohne Schwierigkeiten möglich ist. Bei jedem Nachweis ist die Erfassungsgrenze und die zugehörige Grenzkonzentration angegeben; diesbezügliche Daten sind zum größten Teile überprüft und ergänzt worden. Eine Reihe neuer Nachweismethoden, die bisher noch nicht veröffentlicht worden sind, haben gleichfalls Aufnahme gefunden. Einer kritischen Auswahl einzelner Nachweise zwecks Anwendung für besondere Zwecke ist dadurch Rechnung getragen, daß nebst der Angabe über Spezifität tunlichst auch auf die Wirkung von Begleitstoffen, demnach auf die sog. Grenzverhältnisse, hingewiesen ist. Solche Angaben, welche die Begrenzungen und Beschränkungen von Methoden aufzeigen, dürften bei Bemühungen zu einer Verbesserung zweckdienlich sein. Aus der gleichen Erwägung, und weil vielfach auch seltene Reagenzien zur Anwendung gelangen, habe ich auch der Darstellung des Chemismus der einzelnen Reaktionen einen größeren Raum zugewiesen und mich nicht auf die Beschreibung ihrer Durchführung beschränkt. Ein besonderer Abschnitt ist der Anwendung von Tüpfelreaktionen zum Zwecke technischer Untersuchungen und der Reinheitsprüfung eingeräumt.

Da die Tüpfelanalyse nicht etwa eine einfache Übertragung makrochemischer Methoden darstellt, sondern eine sorgsame Auswahl empfindlicher und spezifischer Reaktionen erfordert, demnach unmittelbar mit ganz bestimmten Forschungsrichtungen innerhalb der analytischen Chemie zusammenhängt, habe ich es für zweckmäßig erachtet, in einem allgemeinen Teil darauf Bezug zu nehmen. Der Besprechung der Reaktionsempfindlichkeit, der Spezifität von analytisch auswertbaren

Reaktionen, ihrer Abhängigkeit von bestimmten Gruppenwirkungen u. a. ist in beschränktem Umfange Rechnung getragen; dabei wurden vornehmlich nur solche Tatsachen und nur solche theoretische Erwägungen zu einer eingehenderen Darstellung gebracht, die in Lehrbüchern der analytischen Chemie bisher entweder gar nicht oder nur in unzulänglicher Weise behandelt worden sind. Einer ganz knappen Aufzählung der wichtigsten komplexchemischen Verbindungstypen unter Hinweis auf die ausgezeichneten buchmäßigen Darstellungen über dieses Gebiet ist mir schon deshalb als notwendig erschienen, weil viele der angeführten und bewährten Nachweismethoden zeigen, daß ihre Auffindung wie ihr Chemismus und ihre Wirksamkeit angewandte Komplexchemie darstellen.

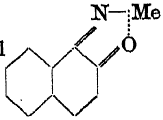
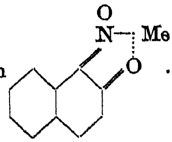
Bei der Durchführung von Untersuchungen, die auf die Auffindung neuer und spezifischer Nachweis- und Bestimmungsmethoden gerichtet waren und die letzten Endes auch für Tüpfelreaktionen Anwendung finden konnten, haben mich im Laufe der Jahre eine große Zahl von Mitarbeitern unterstützt; zum Teil sind deren Namen bei Literaturzitaten genannt, zum Teil handelt es sich um Dissertationen, die nicht zur Veröffentlichung gelangt sind, aber wertvolle Handhaben zum Ausbau des Gebietes gebracht haben. Allen diesen Kollegen danke ich an dieser Stelle für ihre Mithilfe. Besonderen Dank schulde ich meinem Freunde Dr. G. Sachs für die Durchsicht des Manuskriptes und meinem Mitarbeiter H. J. Kapulitzas für die Anfertigung von Abbildungen.

Ich bin mir vollkommen bewußt, daß sich trotz aller Bemühungen in diesem Werke Stellen finden werden, bei denen Abänderungen oder Ergänzungen angebracht sind, zumal der behandelte Stoff bisher noch nicht in zusammenhängender Form bearbeitet worden ist. Fachkollegen, die bei Benutzung des Buches auf solche Stellen aufmerksam werden, würden mir einen sehr großen Dienst erweisen, wenn sie mich durch ihre mir sicher sehr wertvollen Hinweise bei der weiteren Ausgestaltung des Werkes unterstützen wollten.

Wien, im September 1930.

F. Feigl.

Berichtigungen.

Seite 39. Die Koordinationsformel  ist zu ersetzen durch  .

Seite 50. 14. Zeile v. u. Statt Reaktionserhöhung: Erhöhung der Reaktionsfähigkeit.

Seite 57. 2. Zeile v. u. Statt H': $H^{\cdot}$.

Seite 62. Unter 6) ist zu setzen: Z. anal. Ch. **46**, 93. 1907.

Seite 96. 13. Zeile v. o. Statt n Aceton: in Aceton.

Seite 98. 20. Zeile v. o. Statt stöchiometrischen: stöchiometrisch definierten.

Seite 114. Unter 1) ist zu setzen: C. J. VAN NIEUWENBURG.

Seite 135. Unter 3) ist zu setzen: A. S. KOMAROWSKY. Desgl. Seite 285 sub 1).

Seite 146. 8. Zeile v. u. Statt Lumineszenz: Luminescenz.

Seite 147. 19. Zeile v. o. Statt Luminiscenz: Luminescenz.

Seite 150. 8. Zeile v. u. Statt mit: von Benzidin.

Seite 154. 11. Zeile v. o. Statt 0,6 γ Kupfer: 0,62 γ Kupfer.

Seite 155. 4. Zeile v. o. Vgl. Farbtafel II.

Seite 160. In Reaktionsgleichung (1) statt $[Cd(CN)_4'']$: $[Cd(CN)_4]''$.

Seite 162. 3. Zeile v. u. Statt $3H^{\cdot}$: $6H^{\cdot}$.
Unter 1) statt Nitrophenylarsinsäure: Nitrophenylarsinsäuren.

Seite 184. 9. Zeile v. u. Statt metallischen: metallischem.
10. Zeile v. u. ist zu setzen Oxydation des Kohlenmonoxyds.

Seite 188. 12. Zeile v. u. Statt von: vom.

Seite 190. Bei der Angabe der Formel des Kobaltsalzes fehlt der Hinweis auf die S. 39 angeführte Koordinationsformel.

Seite 199. Unter 1) ist zu setzen: Z. anal. Ch. **79**, 95. 1930.

Seite 200. Die Empfindlichkeitsdaten betragen: 0,012 γ Nickel (1:1,250000); gilt auch für Seite 367.

Seite 206. Unter 1) ist zu setzen: P. CAZENEUVE.

Seite 251. 6. Zeile v. o. Statt $[Co(NO_2)_6]^{\cdot\cdot\cdot}$: $[Co(NO_2)_6]'''$.

Seite 263. 8. Zeile v. o. Statt $[ZrF_2]''$: $[ZrF_6]''$.

Seite 264. Reaktionsgleichung 3 soll lauten: $3\,SiF_4 + 4\,H_2O = H_4SiO_4 + 2\,H_2[SiF_6]$.

Seite 301. Unter 1) ist zu setzen: DE RICHEMOND.

Seite 308. Die Formeln der im 1. Absatz angeführten Heteropolysäuren haben zu lauten: $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$, $H_7[As(Mo_2O_7)_6]$ und $H_8[Si(Mo_2O_7)_6]$.

Seite 314 und 315. In den Fußnoten ist der Name E. TSCHIRSCH zu ersetzen durch E. TSCHIRCH.

Seite 318. 10. Zeile v. u. Statt 1:10000 ist zu setzen: 1:125000.

Seite 358. 9. Zeile v. o. Statt Silciate: Silicate.

Seite 369 und 370. Statt Eisensalz: Eisen(3)-salz.

Inhaltsverzeichnis.

Theoretischer Teil.

1. Allgemeine Bemerkungen über die analytische Auswertbarkeit chemischer Reaktionen.

Die analytische Chemie hat Methoden und Verfahren bereitzustellen, um gesondert oder in Gemischen vorliegende Stoffe aufzufinden und zu bestimmen; sie ist demnach eine Hilfswissenschaft für alle Zweige der Naturforschung und Technik, die an Fragen des Aufbaues, der Veränderung und der Verteilung von Stoffen interessiert sind. Daraus ergibt sich eine Fülle verschiedenartigster Probleme, an deren systematische Bearbeitung und zielbewußte Lösung die analytische Chemie nur dann herantreten kann, wenn sie die Methodik ihrer Verfahren und ihrer Forschung auf wissenschaftliche Grundlagen stellt.

Die Vielfältigkeit der Aufgaben, welche durch die chemische Analyse einer Lösung zugeführt werden sollen, ist nicht lediglich durch die Verschiedenheit der Elemente und ihrer Verbindungen bedingt. Dies geht schon daraus hervor, daß die Zahl der charakteristischen anorganischen Verbindungen weitaus kleiner ist, als die Zahl der Methoden, die um ihre Auffindung und Bestimmung bemüht sind. Die Ursache dieses Mißverhältnisses liegt vor allem darin, daß die Auswahl von Methoden für die analytische Erfassung bestimmter Verbindungen fast stets im weitesten Ausmaße von der Art und Menge der anwesenden Begleitstoffe abhängig ist.

Die chemische Analyse beruht stets auf der Möglichkeit der Überführung eines nachzuweisenden oder zu bestimmenden Stoffes in eine andersartige charakteristische Verbindungsform; sie ist also letzten Endes begründet in der Möglichkeit eines Bindungswechsels bestimmter Atome oder Atomgruppen. Unter der Vielzahl chemischer Umsetzungen,

denen ein derartiger Bindungswechsel zugrunde liegt, hat die analytische Chemie eine sinngemäße Auswahl zu treffen und hierbei zeigt es sich, daß die Forderungen, die an chemische Reaktionen hinsichtlich ihrer analytischen Auswertbarkeit gestellt werden müssen, ganz verschiedene sind, je nachdem, ob es sich um Stoffnachweise oder um Stoffbestimmungen handelt.

Wenn wir die Überführung der Verbindung A in die Verbindung C durch Einwirkung der Verbindung B und den rückläufigen Vorgang durch das allgemeine Schema

$$A + B \rightleftharpoons C$$

darstellen, so verlangt eine quantitative Bestimmung die schnelle und praktisch vollständige Umsetzung der Verbindung A in die Verbindung C, die exakte stöchiometrische Formulierung dieser Umsetzung und die Möglichkeit, entweder das Reaktionsprodukt C zu isolieren (bzw. in eine wäg- oder meßbare Verbindung überzuführen) oder die Menge des verbrauchten Reaktionspartners B zu bestimmen. Eine chemische Umsetzung ist demnach für Zwecke der quantitativen Analyse auswertbar, wenn bei praktisch vollständiger Umsetzung des zu bestimmenden Stoffes die Meßbarkeit eines Reaktionsproduktes oder eines Reaktionspartners gewährleistet ist.

Ganz anders sind die Bedingungen, die erfüllt sein müssen, wenn es sich um einen Stoffnachweis handelt. Es ist dann nicht mehr die Meßbarkeit, sondern lediglich die leichte und sichere Wahrnehmbarkeit einer Umsetzung erforderlich. Zunächst ist es durchaus nicht notwendig, daß eine vollständige Umwandlung des nachzuweisenden Stoffes in eine neue Verbindung erfolgt; es genügt bereits eine spurenweise Umwandlung, sofern diese nur möglichst schnell eintritt und zur Bildung eines leicht wahrnehmbaren Reaktionsproduktes führt; ob hierbei ein fester Körper, ein Gas, eine charakteristisch gefärbte Verbindung oder eine Umfärbung entsteht, ist prinzipiell gleichgültig. Ebensowenig muß eine stöchiometrische Darstellbarkeit der Umsetzung verlangt werden; für Zwecke der qualitativen Analyse ist die Kenntnis der Zusammensetzung eines Reaktionsproduktes oder dessen Überführung in eine definierte Verbindung wohl wünschenswert, aber für praktische Zwecke nicht unbedingt notwendig; es gibt eine Reihe ganz ausgezeichneter und daher vielfach verwendeter Nachweismethoden, bei welchen die Natur der entstehenden Verbindungen nicht bekannt ist. Die Freiheit, die sich

bei der analytischen Auswertung chemischer Reaktionen für Zwecke eines Nachweises darbietet, geht so weit, daß nicht einmal verlangt werden muß, daß der nachzuweisende Stoff überhaupt als sichtbarer oder faßbarer Teilnehmer einer bestimmten Umsetzung aufscheint; wir kennen Reaktionen, bei welchen der nachzuweisende Stoff lediglich durch seine katalytische Wirkung auf eine für sich allein nur außerordentlich langsam verlaufende Umsetzung kenntlich wird. Gerade solche Umsetzungen, bei welchen eine katalytisch beschleunigte Reaktion das Nachweismittel für den Katalysator darstellt, besitzen, wie diesbezügliche Beispiele im zweiten Teil dieses Buches zeigen, besondere analytische Bedeutung. Das gleiche gilt auch für jene Fälle, in denen durch die Nachweisreaktion noch eine zweite für sich allein nicht verlaufende Reaktion ausgelöst („induziert") wird; derartige Sekundärreaktionen, die bei quantitativen Analysen fast durchweg unerwünschte Begleiterscheinungen sind, können mitunter zu einer leichten Erkennung des Eintrittes der primären Reaktionen willkommen sein.

Die wichtigste Forderung, die wir an chemische Umsetzungen zum Zwecke eines Stoffnachweises stellen müssen, ist die nach einer tunlichst schnellen Erkennbarkeit möglichst kleiner Stoffmengen; es sind deshalb sämtliche Möglichkeiten zu beachten, durch welche die Empfindlichkeit von Nachweisen erhöht werden kann. Vielfach ist aber noch eine tunlichst weitgehende Unbeirrbarkeit eines Nachweises durch gleichzeitig anwesende Begleitstoffe erwünscht; wir sprechen in solchen Fällen von der Spezifität eines Nachweises bzw. von der spezifischen Wirksamkeit bestimmter Reagenzien. Auch für Zwecke der quantitativen Analyse ist die Spezifität einer Bestimmungsmethode von größter Wichtigkeit, aber zur Erzielung einer spezifischen Wirksamkeit stehen der qualitativen Analyse weit mehr Behelfe zur Verfügung. Die größere Freiheit in der Wahl geeigneter Reagenzien, in der Durchführungstechnik und nicht zuletzt die leichtere Verhinderung einer Störung durch Begleitstoffe sind analytisch für Nachweismethoden von größter Bedeutung.

Die Tüpfelanalyse macht von der Auswertbarkeit chemischer Umsetzungen zum Zwecke der Erreichung größtmöglichster Empfindlichkeit und Spezifität weitgehenden Gebrauch, sie verbindet damit vielfach eine wesentliche Ersparnis an Zeit und Material und darin liegt ihr Wert als analytische Arbeitsmethode.

2. Die Charakterisierung chemischer Nachweise.

Empfindlichkeit, Spezifität, Grenzverhältnis.

Wie bereits erwähnt, richtet sich die Bewertung eines analytischen Nachweises nach dessen Empfindlichkeit und nach der mehr oder weniger weitgehenden Unbeirrbarkeit oder Spezifität der Wirkung. Obwohl die Bezeichnung Empfindlichkeit schon sprachlich lediglich eine Eigenschaftswertung darstellt, wird darunter häufig ganz verschiedenes verstanden. Teils wird als Empfindlichkeit die kleinste Gewichtsmenge an nachweisbarer Substanz bezeichnet, teils das Verhältnis zwischen der Menge des Nachweisbaren zur Menge des gleichzeitig vorhandenen Lösungsmittels; häufig spricht man überhaupt nur von der Empfindlichkeit eines Reagens und nicht von der einer Reaktion. Von der Überlegung ausgehend, daß für die Empfindlichkeit eines Nachweises nicht nur die kleinste Menge an nachweisbarer Substanz maßgebend ist, sondern stets auch die gleichzeitig vorhandene Menge des Lösungsmittels, ist von mir die Bezeichnung „Erfassungsgrenze" vorgeschlagen worden, worunter die kleinste Menge an Substanz, ausgedrückt in Millionstel Gramm (μg oder γ), zu verstehen ist, welche durch irgendeine Reaktion oder Methode, gleichgültig in welchem Volumen, eindeutig auffindbar ist[1]. Für viele Fragen analytischer Natur erscheint die Angabe der Erfassungsgrenze zunächst von sinnfälliger Eindringlichkeit; sie ist aber trotzdem noch unzureichend für eine völlig eindeutige Bewertung der Empfindlichkeit. Es ist naheliegenderweise nicht gleichgültig, ob man etwa 1 γ eines Stoffes in einem mm^3, in 5 cm^3 oder in einem Liter einer Flüssigkeit nachzuweisen in der Lage ist. Die Kenntnis des Flüssigkeitsvolumens, in welchem ein Nachweis noch eindeutig bewerkstelligt werden kann, ist praktisch jedenfalls von nicht geringerer Wichtigkeit als die Kenntnis der Erfassungsgrenze. Zu welcher irrtümlichen Auslegung hinsichtlich des Wirkungsbereiches eines Nachweises die einseitige Bedachtnahme auf die Erfassungsgrenze führen kann, möge etwa das folgende Beispiel zeigen: Wir sind imstande, in einem Mikrotröpfchen (0,001 cm^3) einer Aluminiumsalzlösung nach Zusatz von Caesiumsulfat noch 0,35 γ Aluminium durch die Bildung von unlöslichem Caesium-Aluminium-Alaun unter Zuhilfenahme des Mikroskopes zu erkennen[2]. Die Menge von 0,35 γ Aluminium ist gewiß sehr klein, berücksichtigen wir aber auch die Flüssigkeitsmenge, in welcher dieser Nachweis geführt wird, so ergibt sich eine Verdünnung von rund 1:2900; d. h. demnach,

[1] Mikrochemie 1, 4. 1923. [2] H. Behrens, Z. anal. Ch. 30, 160. 1891.

daß wir einen Aluminiumnachweis durch Alaunbildung in einem Mikrotropfen einer Lösung nur dann führen können, wenn dieselbe in bezug auf Aluminium etwa 0,03proz. ist. Diese Feststellung soll keineswegs eine Herabsetzung des erwähnten mikrochemischen Nachweises sein, denn es ist zweifellos von größter Bedeutung, daß wir in einer so kleinen Flüssigkeitsmenge von 1 mm³ überhaupt noch einen Nachweis führen können; aber das Beispiel der Aluminiumreaktion (der sich noch andere mikrochemische Nachweise durch Kristallfällung anschließen ließen) zeigt uns deutlich die Begrenzung bestimmter Nachweismöglichkeiten durch die Konzentration des zu erkennenden Stoffes. Besäßen wir zum Nachweis von Aluminium keine andere als die angegebene Reaktion, so wären wir gezwungen, verdünntere Aluminiumlösungen auf den von der Caesium-Reaktion geforderten Konzentrationsbereich zu bringen, um Aluminium zu erkennen. Die für praktische Zwecke wichtige Forderung, den Nachweis von Stoffen tunlichst unabhängig von deren Konzentration zu ermöglichen, führt uns zwangsläufig dazu, von Nachweisen zu verlangen, daß sie nicht nur absolut, sondern auch relativ kleine Substanzmengen erfaßbar machen. Die Erfassungsgrenze findet daher ihr Korrelat erst durch die Angabe des jeweils herrschenden Verdünnungsbereiches, und wir werden erst dann von einem Nachweis mit vollem Recht sagen können, er ist empfindlich, wenn seine Erfassungsgrenze bei großer Verdünnung möglichst niedrig ist.

Für den bei einer bestimmten Erfassungsgrenze herrschenden Verdünnungsgrad (von mir ursprünglich „Empfindlichkeitsgrenze" genannt) hat F. L. Hahn[1]) die sehr treffende Bezeichnung „Grenzkonzentration" und K. Heller[2]) die Bezeichnung „Verdünnungsgrenze" vorgeschlagen. Die Erfassungsgrenze wird man bei Nachweisen zweckmäßig in γ (μg) angeben. Die Grenzkonzentration (Verdünnungsgrenze) kann man entweder als tatsächliche Konzentration angeben, also etwa dafür die Bezeichnung $\gamma \cdot cm^{-3}$ verwenden, oder man kann sie als das Verhältnis der Gewichtseinheit des erfaßten Stoffes zur Menge des Lösungsmittels deuten, wobei man innerhalb der unvermeidlichen Unsicherheit bleibt, wenn man $g = cm^3$ setzt. Die Werte für die Erfassungsgrenze und Grenzkonzentration einer analytisch verwendbaren Reaktion hängen, wie noch gezeigt wird, von der jeweiligen Durchführungsart des Nachweises ab, und stehen zueinander in folgender Beziehung:

---

[1]) Mikrochemie 8, 75. 1930. [2]) Mikrochemie 8, 141. 1930.

$$\text{Grenzkonzentration (Verdünnungsgrenze)} = (1\,\text{Tl. Substanz : Tle. Lösungsmittel}) = 1 : \frac{\text{Flüssigkeitsvol. (in cm}^3) \times 10^6}{\text{Erfassungsgrenze (in } \gamma)}$$

Wenngleich das Grundlegende eines jeden analytischen Nachweises in der Regel die jeweils ausgewertete chemische Umsetzung eines Stoffes ist, so bedingt diese allein noch nicht endgültig die Empfindlichkeit, sondern es ist häufig auch noch die besondere Durchführungsart eines Nachweises in Betracht zu ziehen. Es ist naheliegend, daß kleine Mengen eines Reaktionsproduktes, die bei Fällungs- oder Farbreaktionen entstehen, in einem großen Volumen viel schwieriger zu erkennen sein werden, als wenn eine nachträgliche Anreicherung in einem kleinen Raum möglich ist; das Ausschütteln eines Reaktionsproduktes durch ein geeignetes Lösungsmittel stellt daher eine vielfach verwendete Maßnahme zur Erhöhung der Empfindlichkeit eines Nachweises dar; das gleiche gilt für die Anreicherung eines Reaktionsproduktes an der Trennungsfläche zweier miteinander nicht mischbarer Flüssigkeiten. Auch bei der Durchführung von Tüpfelreaktionen auf Papier kann man zuweilen die Anreicherung eines Reaktionsproduktes oder die lokale Anreicherung eines nachzuweisenden Stoffes an bestimmten Stellen des Papieres bewirken. Letzteres ist analytisch von wesentlicher Bedeutung, weil bei homogenen Lösungen in Eprouvetten eine lokale Konzentrationsanreicherung und Umsetzung niemals realisierbar ist; wir werden im praktischen Teile dieses Buches wiederholt Nachweisen begegnen, die, in Form von Tüpfelreaktionen ausgeführt, um ein vielfaches empfindlicher sind als in Form von Eprouvettenreaktionen; daß eine bestimmte Technik der Tüpfelreaktion auf Papier noch eine weitere Empfindlichkeitserhöhung herbeizuführen vermag, wird bei der Besprechung von Kapillar- und Adsorptionserscheinungen am Papier berücksichtigt werden.

Vielfach hängt die Empfindlichkeit eines Nachweises von der Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen ab; Menge und Konzentration des erforderlichen Reagens, Temperatur, Beobachtungszeit und -art spielen häufig eine wesentliche Rolle. Selbst bei Einhaltung ganz gleicher Versuchsbedingungen wird bei der Bestimmung der Erfassungsgrenze eines Nachweises durch verschiedene Beobachter fast niemals völlige Übereinstimmung herrschen, stets wird, wie W. Böttger[1]) in einer Studie über die Beurteilung der Empfindlichkeit von Fällungs-

[1]) Otto Wallach Festschrift, Göttingen 1909.

reaktionen dargelegt hat, eine gewisse Schwankungsbreite bestehen, die von individuellen Eigenschaften der Beobachter herrührt. Wenn bei analytischen Nachweisen unlösliche oder lösliche Verbindungen entstehen, so ist fast niemals ein direkter Schluß aus deren Löslichkeit oder Ionenprodukten auf die Empfindlichkeit des Nachweises statthaft; vielmehr müssen nach BÖTTGER etwa aus den genannten physikalischen Konstanten gezogene Folgerungen noch unter Bedachtnahme auf die Sichtbarkeit der Reaktionsprodukte modifiziert werden und für diese Sichtbarkeit scheint es einen Schwellenwert der Teilchengröße zu geben, der erst überschritten werden muß, ehe das Auge des Beobachters eine Veränderung im Reaktionsgemisch wahrnehmen kann. Dieser Umstand ist für die Empfindlichkeit eines Nachweises von der allergrößten Bedeutung[1]). Wir kennen Beispiele, die zeigen, daß durch die Verstärkung der Sichtbarkeit von Niederschlägen gewisse Reaktionen analytisch verwertbar gemacht werden können, die für sich allein wegen einer unzureichenden Sichtbarkeit des Reaktionsproduktes unbrauchbar wären. So ist die Magnesiumhydroxydfällung sehr unempfindlich, sie kann aber zum Nachweis kleiner Magnesiummengen dienen, wenn die Adsorbierbarkeit gewisser organischer Farbstoffe an Magnesiumhydroxyd ausgewertet wird (vgl. S. 245). In 10 cm^3 Flüssigkeit lassen sich z. B. durch Zusatz von Natronlauge und p-Nitrobenzol-azo-α-naphthol noch 0,24 γ Magnesium (Verd. 1:4250000) erkennen, wenn man die farbige Adsorptionsverbindung etwa durch Ausschütteln an der Trennungsfläche Wasser-Chloroform anreichert[2]). Daß es sich hierbei tatsächlich nur um eine Verbesserung der Sichtbarkeit von Magnesiumhydroxyd handelt, geht daraus hervor, daß in einer Lösung, die durch Filtrieren einer alkalischen Magnesiumlösung bereitet wurde, mittels des genannten Farbstoffes kein Magnesium mehr erkennbar ist. Man darf deshalb aus einem empfindlichen Nachweis nicht schließen, daß demselben auch unbedingt Reaktionsprodukte mit besonders kleiner Löslichkeit (bzw. kleinen Ionenprodukten) zugrunde liegen müssen. Dies zeigt sehr sinnfällig der S. 125 beschriebene überaus empfindliche Silbernachweis mittels p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin; man kann mit Hilfe dieses Reagens an der Bildung eines roten Niederschlages noch Silber in Lösungen erkennen, die mit Kaliumjodid nur eine kaum merkbare Trübung geben. Auch hier handelt es sich nicht etwa um die Bildung eines Silbersalzes von wesentlich kleinerer

[1]) Vgl. hierzu F. FEIGL, Z. angew. Ch. 43, 550. 1930.
[2]) Nach Versuchen von Herrn K. WEISSELBERG (Dissertation, Wien 1930).

Löslichkeit, sondern nur um eine durch das große Molgewicht des Reagens bewirkte Sichtbarkeitserleichterung, denn mit Silberjodid gesättigtes Wasser reagiert mit dem Reagens nicht und wir können daher Silbermengen, die unterhalb des Löslichkeitsproduktes von Silberjodid liegen, mittels der erwähnten Rhodaninreaktion nicht mehr erfassen. Trotzdem stellt diese Reaktion für praktische Zwecke, insbesonders für Tüpfelreaktionen, einen sehr brauchbaren Behelf dar und sie zeigt, daß die Verwendung organischer Reagentien im Hinblick auf die Erreichung günstiger Sichtbarkeitsverhältnisse von Reaktionsprodukten alle Beachtung verdient. In diesem Zusammenhange sei bemerkt, daß neuerdings J. V. TAMCHYNA[1]) die Empfindlichkeit des Kupfer- und Molybdatnachweises mit verschiedenen Xanthogenaten überprüft und dabei festgestellt hat, daß mit der Vergrößerung des Molekülgewichtes dieses organischen Fällungsmittels die Empfindlichkeit der Nachweise ansteigt.

In der Regel werden Empfindlichkeitsbestimmungen so ausgeführt[2]), daß man eine bestimmte analytische Reaktion an immer verdünnteren Lösungen überprüft; bei häufiger Wiederholung solcher Versuche wird man stets in ein Verdünnungsgebiet gelangen, wo unter scheinbar völlig identischen Bedingungen der Versuch teils gelingt, teils fehlschlägt. F. EMICH[3]) nennt es sehr zutreffend „das Gebiet der unsicheren Reaktion“. So hat O. RICHTER[4]) bei der Kristallfällung von Magnesium mittels Natriumammoniumphosphat aus 40 mm³ einer 0,05proz. Magnesiumlösung mit derselben Menge einer ebenso konzentrierten Phosphorsalzlösung bei 40maliger Wiederholung stets die charakteristischen Kristalle erhalten; wurden 10mal verdünntere Lösungen benützt, so war das Resultat nur in 24 Fällen ein günstiges; mit einer 0,001proz.

---

[1]) Bisher unveröffentlichte Untersuchungen.

[2]) Neuerdings hat H. FRITZ (Z. anal. Ch. 78, 418. 1929) ein neues, sehr originelles Verfahren zur Bestimmung der Empfindlichkeit von Farbreaktionen angegeben; dasselbe besteht im wesentlichen darin, daß das zu untersuchende Metall als positive Elektrode geschaltet und dadurch anodisch in Lösung und zur Reaktion gebracht wird, während als Kathode eine rotierende Walze dient, auf welcher ein mit dem jeweiligen Reagens imprägniertes Papierblatt aufgespannt ist. Den erforderlichen konstanten und ganz genau regulierbaren Elektrolysenstrom liefert eine Elektronenröhre. Die in Lösung gehende Metallmenge ist durch die Stromstärke und Papierlaufgeschwindigkeit (Umdrehungsgeschwindigkeit der Walze) festlegbar, so daß jederzeit ein quantitatives Arbeiten ohne langwieriges Wägen, Lösen, Messen etc. möglich ist. Das von H. FRITZ als „Elektro-Tüpfelmethode“ bezeichnete Verfahren läßt zweifellos noch eine Reihe interessanter Anwendungsmöglichkeiten in der analytischen Chemie erwarten.

[3]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 43, 10. 1919.

[4]) Wiener Akademie-Berichte, math.-naturwiss. Kl. III, 1902.

Lösung wurde nur 6mal ein positiver Ausfall der Reaktion wahrgenommen und bei nochmaliger Verdünnung aufs Doppelte versagte die Reaktion völlig. Es dürfte wohl kaum einen Nachweis geben, für den kein Gebiet der unsicheren Reaktion besteht; die Tatsache, daß Resultate, welche vertrauenswürdige Forscher über die Empfindlichkeit von Reaktionen angeben, oft wesentlich voneinander abweichen, rührt häufig davon her, daß diesbezügliche Angaben bereits aus dem Gebiet der unsicheren Reaktion stammen.

Es ist demnach dringend geboten, daß für Empfindlichkeitsbestimmungen erforderliche Versuche genügend oft wiederholt und nur jene Werte angegeben werden, bei denen auch ein völlig unbeeinflußter Beobachter den positiven Ausfall einer Reaktion erkennt.

Empfindliche Reaktionen machen uns bei der Durchführung von Nachweisen unabhängig von der Verwendung größerer Mengen an Untersuchungsmaterial und größerer Flüssigkeitsmengen; dies stellt einen wesentlichen Vorteil dar, von dem die Technik der Tüpfelanalyse auch weitgehenden Gebrauch macht. Obwohl wir bei der Tüpfelreaktion in der Regel mit einem Tropfen der Probelösung (etwa 0,05 cm^3) das Auslangen finden, sind wir vielfach imstande, Erfassungsgrenzen zu erreichen und häufig sogar zu übertreffen, die ansonsten nur nach den klassischen Methoden der Mikroanalyse erhalten werden. Es dürfte wohl statthaft sein, die mikrochemische Brauchbarkeit einer Reaktion lediglich nach deren Erfassungsgrenze zu beurteilen und als Kriterium für einen mikrochemischen Nachweis ein Mindestausmaß der Erfassungsgrenze anzusetzen. Naheliegend ist es, als diesbezüglichen Grenzwert den Betrag von 10 γ festzusetzen, da dies jenes Gewicht ist, welches wir auf den normalen analytischen Waagen nicht mehr wägen können. Wir werden bei den Angaben der Erfassungsgrenze der in diesem Buche aufgenommenen Tüpfelnachweise zumeist auf Werte treffen, die kleiner als 10 γ sind, woraus sich das Recht ableitet, solche Nachweise als mikrochemisch zu bezeichnen. Die Loslösung mikrochemischer Nachweise von der Forderung nach Einhaltung einer bestimmten Arbeitstechnik dürfte kaum einem Einwand begegnen, denn das Ziel der Mikroanalyse besteht ja lediglich darin, die Möglichkeit zu schaffen, absolut und relativ kleine Substanzmengen zu erkennen und zu bestimmen. F. Emich[1]) hat für die letztgenannte Aufgabe den vortrefflichen Namen „Spurensuche" geprägt; als Spurennachweise werden wir demnach solche Erkennungs-

[1]) Lehrbuch der Mikrochemie, Vorwort zur zweiten Aufl. München 1926, S. V.

methoden zu bezeichnen haben, welche minimale Mengen eines Stoffe in einer zusammengesetzten Lösung oder als Beimengung in anderen Stoffen festzustellen erlauben. Solange kein zwingendes Bedürfnis dafür bestand, mag die Erkennung minimaler Stoffmengen neben anderen Stoffen wohl als eine Art chemisches Kunststück gehalten worden sein; heute sind wir von solchen Vorstellungen weit entfernt. Die schnelle Feststellung kleinster Mengen bestimmter Stoffe ist oft von großer Wichtigkeit, denn wir wissen, daß vielfach die Eigenschaften von Stoffen durch minimale Beimengungen weitgehende Veränderungen erfahren können. Die Wirkung kleiner Stoffmengen ist nicht nur bei Werkstoffen von Belang, sie macht sich auch in sehr beredter Weise im Haushalt der Natur geltend; im organischen Substrat der pflanzlichen oder tierischen Zellen spielen minimale Stoffmengen oft eine größere Rolle als zahlreiche Stoffe, deren Nachweis infolge ihrer Menge keinerlei Schwierigkeiten bereitet.

Empfindliche Reaktionen sind aber nicht nur für Aufgaben der Spurensuche (z. B. Reinheitsprüfungen) von größter Wichtigkeit; sie können auch im Verlaufe der systematischen Analyse von Gemischen, deren Bestandteile keine extremen Mengenverschiedenheiten aufweisen, wertvolle Dienste leisten. Es sei nur daran erinnert, daß die bei sämtlichen systematischen qualitativen Analysengängen erforderlichen Trennungsoperationen häufig mit wesentlichen Verlusten von Bestandteilen (durch Adsorption, induzierte Fällungen usw.) verbunden sind. Durch die Anwendung empfindlicher Reaktionen werden wir dann trotz Verlusten (die bei geringen Materialmengen merkbar ins Gewicht fallen) imstande sein, Bestandteile an der richtigen Stelle zu erkennen.

Es wird zweifellos Fälle geben, in denen die Anwendung sehr empfindlicher Reaktionen keine zwingende Notwendigkeit darstellt; das berechtigt aber keineswegs dazu, eine etwaige „Überempfindlichkeit" eines Nachweises als Nachteil anzusehen; denn im Falle einer zu befürchtenden Überempfindlichkeit können ja andere, weniger empfindliche Reaktionen herangezogen werden, an denen kein Mangel ist. Gerade die Möglichkeit einer Auswahl und sinngemäßen Anwendung verschieden empfindlicher Reaktionen wird für den erfahrenen Analytiker von besonderem Werte sein, er wird dadurch mitunter in die Lage versetzt, nach der Art und Weise des Ausfalls verschieden empfindlicher Reaktionen im gleichen Flüssigkeitsvolumen Schlüsse auf eine bestimmte Mengenverteilung in Gemischen zu ziehen.

Wenn Bedenken wegen einer Überempfindlichkeit von Reaktionen keine zureichende Begründung besitzen, so verdienen andererseits solche

Bedenken alle Beachtung, die in Frage stellen, ob es überhaupt möglich sei, auf rein chemischem Wege derart kleine Substanzmengen aufzufinden, wie sie etwa bei biologischen Form- und Stoffwechselproblemen von Bedeutung sind. H. BRUNSWIK[1]) kommt in einer sehr bemerkenswerten Studie auf Grund rechnerischer Überlegungen zu dem Schlusse, daß die derzeitige mikrochemische Methodik wegen zu geringer Empfindlichkeit und zu wenig subtiler Lokalisation an der Lösung solcher Probleme nicht entscheidend mitzuwirken vermag; R. E. LIESEGANG[2]), sowie A. MAYRHOFER[3]) gelangten zu ähnlichen Schlußfolgerungen. Den Ansichten dieser Forscher kann ich mich, soweit die Empfindlichkeit von Nachweisen anorganischer Stoffe in Betracht kommt, nicht anschließen. Wir kennen schon jetzt eine beträchtliche Zahl von sehr empfindlichen Nachweisen mit Hilfe verschiedener organischer Reagenzien, die durch Veränderung ihres Aufbaues eine weitere Empfindlichkeitserhöhung zweifellos gestatten dürften. Vor allem aber scheint eine bisher noch wenig beachtete Tatsache für die Auffindung hochempfindlicher Nachweise von größter Bedeutung zu sein: Die analytische Auswertbarkeit von induzierten und Katalysenreaktionen, in denen die induzierte oder katalysierte Reaktion das Nachweismittel für den Induktor oder Katalysator darstellt. Hierfür liegen bereits Beispiele vor, die zeigen, daß auf diesem Wege eine Erfassung überaus kleiner Substanzmengen möglich ist. Wir werden sowohl im allgemeinen als im speziellen Teile dieses Buches auf solche Nachweise zurückkommen, die auch in Form von Tropfen- oder Tüpfelreaktionen ausführbar sind.

Von so großer Bedeutung auch die Empfindlichkeit einer Reaktion für ihre analytische Auswertbarkeit ist, die Bewertung eines Nachweises lediglich durch dessen Empfindlichkeit ist nicht zulässig; vor allem deshalb nicht, weil bei der überwiegenden Mehrzahl aller praktischen Erfordernisse nur sehr selten damit gerechnet werden kann, daß ein einzelner Stoff in völliger Reinheit vorliegt. So entstehen beispielsweise sulfidische Fällungen häufig schon in sehr verdünnten Lösungen und man kann auch sonst durch geeignete Zusätze (Schutzkolloide) sehr kleine Niederschlagsmengen in großen Volumina zu einer solchen stabilen Verteilung bringen, daß durch den damit verbundenen optischen Effekt empfindliche Nachweise möglich wären. Aber solche Methoden sind natürlich nur dann anwendbar, wenn keine anderen Verbindungen zugegen sind, die unter den Versuchsbedingungen gleichfalls fällbar sind.

---

[1]) Naturw. **11**, 881. 1923. [2]) Z. wiss. Mikroskopie **41**, 25. 1924.

[3]) Mikrochemie **3**, 68. 1925.

Es tritt daher sehr häufig die Forderung nach Reaktionen auf, die in ihrer Wirksamkeit sich auf tunlichst wenig Stoffe beschränken; wir nennen solche Reaktionen spezifisch und sprechen von einer mehr oder weniger weitgehenden Spezifität eines Nachweises. Der Idealfall wäre natürlich die Beschränkung der Wirksamkeit eines Reagens lediglich auf einen Stoff und völlige Unbeirrbarkeit durch die Anwesenheit anderer. Solche Nachweise, die, zum Unterschied zu den mehreren Stoffen eigentümlichen (spezifischen) Reaktionen, zweckmäßig „Spezial- oder Sonderreaktionen“ genannt werden könnten, besitzen wir derzeit noch in sehr geringer Zahl.

Die Methodik der chemischen Analyse muß diesem Umstand Rechnung tragen und sie tut dies bei der Auffindung von Bestandteilen eines Gemisches durch eine gruppenweise Abscheidung bestimmter Stoffe und durch eine gesonderte Aufarbeitung der Gruppenfällungen; es versteht sich, daß dadurch der Gang der systematischen Analyse, abgesehen von unvermeidlichen Verlusten, umständlich und zeitraubend wird. Spezifische Reaktionen besitzen demnach im Hinblick auf die Möglichkeit, mit ihrer Hilfe den Analysengang weitgehend zu vereinfachen, erhebliche analytische Bedeutung und alle diesbezüglichen Bestrebungen verdienen besondere Beachtung.

Die Auffindung spezifischer Reaktionen ist derzeit zwar noch vielfach empirischen Versuchen vorbehalten, doch lassen sich einige Richtlinien andeuten. Nach allen bisherigen Erfahrungen darf mit Bestimmtheit gesagt werden, daß spezifisch wirkende Reagenzien unter organischen Verbindungen zu suchen sind, die zufolge ihrer Mannigfaltigkeit ein noch lange nicht ausgeschöpftes Reservoir für neue Reagenzien darstellen. Bei der Aufsuchung solcher sind wir aber nicht ausschließlich auf empirische Versuche angewiesen, denn allem Anschein nach ist die spezifische Wirkung organischer Verbindungen stets an das Vorliegen bestimmter Atomgruppen geknüpft; bei Kenntnis solcher Gruppenwirkungen in einer bestimmten Verbindung ist es dann häufig möglich, durch eine mehr oder weniger weitgehende Veränderung des Moleküls (Einführung anderer Gruppen, die beschwerend, löslichkeitsbegünstigend oder farbgebend wirken) eine Verbesserung des analytischen Wertes der Ausgangsverbindung zu erzielen, oder andere Verbindungen, welche eine als spezifisch erkannte Atomgruppierung besitzen, in den Kreis der Untersuchungen zu ziehen. Die Möglichkeit, auf präparativem Wege ein Reagens zu verbessern, stellt zweifellos einen erwünschten Fortschritt dar. Wir werden auf einige diesbezügliche Beispiele sowie auf

Beispiele spezifischer Nachweise durch die Auswertung von Katalysenreaktionen noch an anderer Stelle zurückkommen. Gerade von katalysierten Reaktionen werden wir ganz besonders unbeirrbare Nachweismöglichkeiten erwarten dürfen, denn es liegt ja im Wesen der Wirksamkeit von Katalysatoren, daß sie nicht nur in kleinen Mengen, sondern auch spezifisch wirken.

Mitunter lassen sich auch mit von Haus aus unspezifischen Reagenzien spezifische Wirkungen erzielen; dies ist der Fall, wenn es gelingt, solche Lösungsgenossen, welche ähnliche Reaktionen geben würden, unwirksam zu machen. Als ein Beispiel von vielen, welches zeigt, daß auch ein unspezifisches Reagens durch geeignete Maßnahmen eine erwünschte Beschränkung seiner Wirksamkeit erfahren kann, sei folgendes angeführt: Rhodanide reagieren bekanntlich in saurer Lösung sowohl mit Eisen (III)- als auch mit Kobaltsalzen unter Bildung von löslichen, roten bzw. blauen Doppelrhodaniden; der empfindliche Nachweis von Kobalt mittels Rhodanid könnte demnach bei Anwesenheit von Eisensalzen nicht angewendet werden. Nun läßt sich aber durch Zusatz von Alkalifluorid[1]) oder sirupöser Phosphorsäure[2]) die Eisenionkonzentration unter Bildung komplexer Eisenionen soweit herabsetzen, daß das für die Eisenrhodanidbildung erforderliche Ionenprodukt nicht mehr erreicht und dadurch auch die Beeinträchtigung des Kobaltnachweises durch Eisensalze völlig aufgehoben wird.

Das vorstehend angeführte Beispiel einer sog. „Maskierung“ ist von prinzipieller Bedeutung; derartige Maskierungen, die auch in vielen anderen Fällen anwendbar sind, stellen ein Mittel dar, um gewissermaßen ein geeignetes Reaktionsmilieu zu schaffen, in welchem dann auch ein unspezifisches Reagens zu einer eindeutigen Wirksamkeit gelangen kann. Die Kenntnis von Maskierungsmitteln ist heute dank dem Ausbau der Chemie der Komplexverbindungen keine Zufallssache mehr, sondern es kann auf Grund der Kenntnis komplexchemischer Verbindungstypen vielfach eine planmäßige Auswahl geeigneter Maskierungsmittel vorgenommen werden. Darauf werden wir bei der Besprechung einschlägiger Beispiele, sowie bei der praktischen Anwendung von Reaktionsmaskierungen in der Tüpfelanalyse noch mehrfach zurückkommen; an dieser Stelle sei nur noch ergänzend bemerkt, daß wir bei der Ausführung von Tüpfelreaktionen auf Papier mitunter auch ohne Maskierungsmittel

[1]) J. M. Kolthoff, Mikrochemie 8, 176. 1930.

[2]) Unveröffentlichte Versuche von Herrn L. Melnik.

mit unspezifischen Reagenzien eindeutige Nachweise erzielen können, indem durch kapillare Trennung von Lösungsbestandteilen auf Papier eine gesonderte, lokale Nachweiszone geschaffen wird, welche den Nachweis von Verbindungen mit dem gleichen Reagens nebeneinander gestattet.

Es versteht sich von selbst, daß Reagenzien, die sich mit zwei oder mehreren Stoffen gleichzeitig umsetzen, eindeutige Nachweise entweder gar nicht oder nur unter Einhaltung besonderer Bedingungen zulassen; desgleichen, daß Farbreaktionen in Lösungen, welche eine Eigenfarbe aufweisen und farbige Niederschläge, die von anderen Niederschlägen umhüllt sind, oft nicht erkannt werden können. Weniger selbstverständlich dürfte aber die Tatsache sein, daß auch scheinbar ganz indifferente Stoffe die Empfindlichkeit eines Nachweises häufig sogar in recht beträchtlichem Ausmaße herabsetzen können. So entsteht auf Zusatz einer Lösung des Natriumsalzes des Dioxyweinsäureosazons zu sehr verdünnten neutralen Calciumlösungen in der Wärme momentan ein dichter Niederschlag des Kalksalzes, während Magnesiumsalze unter diesen Bedingungen überhaupt nicht reagieren. Trotzdem ist der empfindliche Calciumnachweis (Erfassungsgrenze 6 γ Calcium in 3 cm^3) bei Anwesenheit der bloß 10fachen Magnesiummenge nicht mehr anwendbar, weil dann jede Fällung unterbleibt[1]). Eine ähnliche Erscheinung tritt auch bei der Reaktion zwischen 1,3 Dioxyanthrachinon und Kalksalzen auf, die bei Anwesenheit von Bariumsalzen (die für sich allein nicht reagieren) bedeutend an Empfindlichkeit einbüßt[2]).

In mehr oder weniger weitgehendem Ausmaße begegnen wir einer Empfindlichkeitsbeeinträchtigung durch Stoffe, die mit dem jeweiligen Reagens für sich nicht reagieren, fast bei allen Nachweisen, so daß wir von einer völligen Unbeirrbarkeit eines Nachweises eigentlich nur in den seltensten Fällen sprechen dürfen. Es ist daher stets erforderlich, den Verlauf einer als spezifisch erkannten Reaktion in tunlichst viel Gemischen zu überprüfen, um vor unliebsamen Überraschungen bewahrt zu bleiben. Die Beeinträchtigung von Nachweisen macht sich häufig bei größeren Verdünnungen geltend; hierbei erniedrigen indifferente Stoffe in verschiedenem Ausmaß nicht nur die Empfindlichkeit, sondern vergrößern zumeist auch den Bereich der „unsicheren Reaktion". Dieser Umstand ist ein weiterer Hinweis für die Notwendigkeit hochempfindlicher Reaktionen, da deren Erfassungsgrenze auch durch eine teilweise

[1]) Nach Versuchen von Herrn S. Pickholz, vgl. S. 214.

[2]) Nach unveröffentlichten Versuchen von Herrn P. Krumholz.

Erhöhung häufig noch niedrig genug bleiben kann, um bestimmte Aufgaben zu lösen.

Wir sind derzeit nicht in der Lage, einen bestimmten Grund für die Empfindlichkeitserniedrigung durch indifferente Stoffe anzugeben; es dürften wahrscheinlich verschiedene Ursachen in Betracht kommen, zum Teil mag vielleicht eine Verzögerung der Teilchenaggregation eine Rolle spielen. Jedenfalls bedarf aber aus den angeführten Gründen die Charakterisierung einer Reaktion durch Empfindlichkeit und Spezifität noch einer weiteren Ergänzung durch die Angabe etwaiger Einschränkungen der Empfindlichkeit durch anwesende Begleitstoffe. N. A. SCHOORL[1]) hat in seinen Veröffentlichungen über die mikrochemische Analyse von Gemischen als erster auf die Nachweisbeeinflussung durch indifferente Begleitstoffe aufmerksam gemacht und deren Mengen bei seinen Empfindlichkeitsbestimmungen beachtet; er hat das Mengenverhältnis zwischen eben noch Nachweisbarem und Begleitstoff als „Grenzverhältnis" bezeichnet. Gerade für praktische Erfordernisse ist die Kenntnis von solchen Grenzverhältnissen von besonderer Bedeutung und die Bekanntgabe eines möglichst großen statistischen Materials käme daher zweifellos einem dringenden Bedürfnis entgegen. Übrigens sind Versuche zur Feststellung der Grenzverhältnisse noch aus einem weiteren Grunde von Wert; es scheint nämlich gar nicht so selten der Fall zu sein, daß durch „indifferente" Stoffe zuweilen auch eine Empfindlichkeitserhöhung eines Nachweises bewirkt werden kann. So stellte J. M. KOLTHOFF fest, daß der Nachweis von Magnesium mittels Titangelb[2]) bei Anwesenheit von Calciumsalzen (die für sich allein mit Titangelb nicht reagieren) wesentlich erhöht wird. Wir werden auf ähnliche Erscheinungen bei der Besprechung induzierter Reaktionen und deren analytischer Auswertung noch zurückkommen.

Der Anwendungsbereich analytischer Nachweise ist infolge der stets wechselnden Versuchsbedingungen fast niemals gleichbleibend; für die Lösung bestimmter analytischer Aufgaben werden vielfach verschiedene Forderungen geltend gemacht werden müssen und es ist daher eine einseitige Bevorzugung bestimmter Nachweismethoden nicht angängig. Die zweckmäßige Auswahl bestimmter Nachweismethoden wird von derem Wirkungswert abhängen; derselbe ist durch Empfindlichkeit (Erfassungsgrenze, Grenzkonzentration), Spezifität und Grenzverhältnis umschrieben. Diesbezügliche Angaben legen alle Vor- und Nachteile analytischer

[1]) Z. anal. Ch. 46, 658. 1907.

[2]) Chem. Weekbl. 24, 254. 1927; Chem. Ztrblt. 1927, II, 142. Vgl. S. 244.

Nachweismethoden fest und lassen die Bedürfnisse analytischer Probleme erkennen, deren Lösung weiterer Forschung vorbehalten ist. Daß für solche Forschungsarbeit, die in erster Linie auf Empfindlichkeit und Spezifität Rücksicht zu nehmen hat, komplexchemische Faktoren eine dominierende Rolle spielen, ist bereits angedeutet worden. Die Kenntnis der Grundtatsachen der Chemie der Komplexverbindungen ist daher für die Theorie und Praxis der analytischen Chemie von der allergrößten Bedeutung; wir werden uns damit im nächsten Kapitel beschäftigen.

3. Komplexchemische Verbindungstypen.

Jede Valenzbetätigung von Atomen, die zum Aufbau von Verbindungen führt, rührt von der elektrischen Ladung der Atome her; sie steht in engster Beziehung zum Feinbau der Atome, über welchen exakte Vorstellungen erst in der letzten Zeit gewonnen worden sind[1]).

Bekanntlich stellen nach N. Bohr die Atome der Elemente Mikroplanetensysteme dar, in welchen sich um einen positiv geladenen Kern Elektronen in verschiedenen Bahnen mit verschiedener Geschwindigkeit bewegen. Die Zahl der Kernladungen (Ordnungszahl) bestimmt die Stellung des Elementes im periodischen System, sie ist gleich der Zahl der Elektronen, die um den Kern kreisen. Der Aufbau der Elektronenhülle ist ein diskontinuierlicher; die Elektronen sind in Schalen angeordnet, wobei sich die Schalen mit einer Zahl von 2, 8, 18, und 32 Elektronen durch eine besondere Stabilität auszeichnen. Für die Bindung der Atome in Molekülen und für das chemische Verhalten von Verbindungen sind vor allem die Elektronen der äußersten Schale maßgebend, welche als Valenzelektronen bezeichnet werden. Der Zusammentritt von Atomen zu Molekülen ist auf die Tendenz zur Bildung einer stabilen Atomschale mit acht Elektronen zurückzuführen und kann auf zwei prinzipiell verschiedenen Wegen erfolgen. Entweder treten ein oder mehrere Elektronen völlig von einem Atom auf ein anderes über, wobei je nach Abgabe oder Aufnahme der Elektronenladungen elektropositive oder -negative Ionen entstehen; Atomverknüpfungen dieser Art werden als heteropolare oder als ionogene Verbindungen bezeichnet. Bei den anderen, den sogenannten homöopolaren Verbindungen, werden die Elektronen nur zum Teil aus dem Verband eines Atoms gelöst und zwar in der Weise, daß Elektronen um zwei Atome gemeinsam kreisen. So-

[1]) Wir bedienen uns der älteren, für unsere Zwecke ausreichenden Bohrschen Modellvorstellungen; die theoretische Physik hat inzwischen für das in Frage stehende Gebiet eine abstrakte Quantenmechanik entwickelt.

wohl bei der heteropolaren als auch bei der homöopolaren Bindung kommt es zur Ausbildung einer Elektronenschale mit 8 Elektronen, sei es durch Aufnahme oder Abgabe von Elektronen. Die heteropolaren Verbindungen sind, wie oben erwähnt, aus elektrisch entgegengesetzt geladenen Ionen aufgebaut, die sich dem COULOMBschen Gesetz entsprechend anziehen. Die elektrostatische Anziehung wird nach F. EPHRAIM[1]) als „Feldvalenz" bezeichnet. Sie ist identisch mit jenen Bindekräften, welche der Bildung sogenannter Nebenvalenz- oder Komplexverbindungen zugrunde liegen. Als solche bezeichnet man Verbindungen, deren Aufbau (sie bestehen zum Teil aus verschiedenen, für sich allein existenzfähigen Molekülarten) nicht durch die normale Valenzzahl der Elemente erklärt werden kann. Komplexverbindungen besitzen vielfach infolge ihres Aufbaues ein von ihren Bestandteilen völlig abweichendes Verhalten, ihre Bildung sowie ihre Eigenschaften sind deshalb für die analytische Chemie von großer Bedeutung.

Als Komplexverbindung kann bereits das feste Kochsalz aufgefaßt werden; es ist ein Aggregat von Natriumchloridmolekülen, deren Natrium- und Chlorionen räumlich so angeordnet sind, daß jedes Natriumion von 6 Cl-Ionen, jedes Cl-Ion von 6 Na-Ionen umgeben ist. Durch diese Anordnung (sogenannte Gitterstruktur) ergibt sich der kubische Aufbau der Kochsalzkristalle. Jede Kristallstruktur ist durch eine bestimmte und in der Regel röntgenographisch erfaßbare Gitteranordnung ihrer Verbindungsbestandteile definiert. Daraus folgt, daß die Gesetzmäßigkeiten, welche dem Aufbau von Komplexverbindungen zugrunde liegen, jedenfalls zum Teil räumlicher Art sind. Die Zahl der selbständig existenzfähigen Molekül- oder Ionenarten, die von einem Atom durch Nebenvalenz gebunden werden können (z. B. 4 Ammoniakmoleküle im Tetramminkupfersulfat $CuSO_4 \cdot 4NH_3$), die sogenannte Koordinationszahl, ist gleichfalls räumlich bedingt.

Wenn wir nun einen Kochsalzkristall, dessen Natrium- und Chlorionen durch Feldvalenz aneinander gebunden sind, in Wasser lösen, so wird der im festen Zustand bestehende Zusammenhang der Natrium- und Chlorionen aufgehoben; die Wassermoleküle lagern sich zwischen die beiden Ionenarten und beanspruchen deren Feldvalenzen, so daß schließlich in einer wäßrigen Lösung von Natriumchlorid lediglich hydratisierte, d. h. mit Wassermolekülen umgebene Natrium- und Chlorionen vorhanden sind. Dieses Beispiel zeigt bereits, daß nicht nur Ionen,

[1]) Vgl. hierzu die zusammenfassende Darstellung von F. EPHRAIM: Chemische Valenz- und Bindungslehre. Akad. Verl.-Ges. m. b. H., Leipzig 1928.

sondern auch scheinbar neutrale Moleküle, wie das Wassermolekül, Feldvalenzen betätigen können. Dieser Umstand ist darauf zurückzuführen, daß zahlreiche Molekülarten trotz ihres homöopolaren Charakters eine unsymmetrische Verteilung der elektrischen Ladungen ihrer Atome innerhalb des Moleküls besitzen (bzw. zu einer solchen angeregt werden können), was dann als elektrostatische oder Feldvalenzbetätigung, kurz als Bindefähigkeit zur Geltung kommt. Solche Moleküle mit unsymmetrischer Verteilung der Ladung werden nach P. DEBYE als Dipole bezeichnet.

Das Kristallgitter des Natriumchlorids ist ein Beispiel für die Feldvalenzbetätigung in einer Komplexverbindung, die lediglich in festem Zustand besteht, da ja bei Auflösen in Wasser neue Komplexverbindungen (hydratisierte Ionen) entstehen. Wir kennen nun zahlreiche Komplexverbindungen, bei denen der im festen Zustand bestehende Zusammenhang der Bestandteile auch bei der Lösung in Wasser oder anderen Lösungsmitteln erhalten bleibt und die darum ein besonderes Verhalten aufweisen.

Es ist das unvergängliche Verdienst ALFRED WERNERS, durch sein Lebenswerk eine Systematik geschaffen zu haben, in welche sich sämtliche Komplexverbindungen einfügen lassen. Darüber hinaus sind seine Anschauungen über den Aufbau von Verbindungen und über Verbindungsmöglichkeiten überhaupt für alle Gebiete der Chemie von größter Bedeutung geworden, denn sie haben vielfachen Untersuchungen neue Richtungen und Ziele gesetzt. Auch die analytische Chemie verdankt der Koordinationslehre fruchtbare Anregungen, hängt doch die Möglichkeit, Umsetzungen, die zu Komplexverbindungen führen, sinngemäß auszuwerten, auf das engste mit den analytischen Problemen der Spezifität und Empfindlichkeit zusammen. Die Kenntnis der Grundlagen der Chemie der Komplexverbindungen, von welchen wir im nachfolgenden nur die allerwichtigsten Verbindungstypen als Beispiele anführen, ist deshalb für Praxis und Theorie der analytischen Chemie von gleich großer Bedeutung.

Die Komplexverbindungen lassen sich in 3 Haupttypen einteilen: Anlagerungsverbindungen, Einlagerungsverbindungen und Innerkomplexverbindungen.

Die beiden erstgenannten Verbindungstypen sind so aufgebaut, daß einem Zentralatom mehrere Ionen oder polare Moleküle durch Feldvalenzen (elektrostatische Bindungskräfte) zugeordnet (koordiniert) sind. Die Zahl der koordinierten Liganden, die Koordinationszahl, ist nicht etwa für ein Element eine charakteristische konstante Größe, sondern

kann verschiedene Werte annehmen; die am häufigsten auftretenden Koordinationszahlen sind 6, 4, 3, 2.

Durch die Bindung sogenannter Neutralteile an ein Ion (z. B. durch die Bindung von vier Ammoniakmolekülen an ein Kupferion (ist dessen Feldvalenz nicht aufgebraucht, was daraus hervorgeht, daß im festen Zustande das komplexe $[Cu(NH_3)_4]^{\cdot\cdot}$ (Kupfer-tetrammin)-ion seinerseits mit anionischen Bestandteilen, z. B. Sulfat-, Nitrat-, Chlorionen durch Feldvalenzen zusammengehalten wird. Wir bringen schematisch durch die Koordinationsformel $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ zum Ausdruck, daß die Ammoniak-Neutralteile sich zwischen das Kupfer- und Sulfation eingelagert haben und nennen Verbindungen dieser Art **Einlagerungsverbindungen**. Das Formelbild zeigt, daß sich das Sulfation in zweiter Sphäre befindet; die in erster Sphäre gebundenen Ammoniakmoleküle verbleiben auch beim Lösen in Wasser beim Kupferion und verleihen diesem die bekannte tiefblaue Farbe, während das hydratisierte Sulfation abdissoziiert.

Eine Bildung von Einlagerungsverbindungen haben wir zweifellos bei jeder Lösung von heteropolaren Verbindungen in Wasser anzunehmen, indem sich hierbei Wassermoleküle zwischen Anion und Kation einlagern und dadurch die im festen Zustand vorhandene elektrostatische Bindung der Ionen so weitgehend aufheben, daß in Lösungen praktisch voneinander unabhängige hydratisierte Ionenarten bestehen bleiben.

Als **Anlagerungsverbindungen** werden solche Komplexverbindungen bezeichnet, in welchen durch die Festhaltung anderer Ionen oder Molekülarten die zwischen Kation und Anion der Stammsubstanz bestehende direkte Bindung weder im festen Zustand noch in Lösung verändert wird. Die Koordinationsformel für eine derartige Verbindung z. B. für

$$CrCl_3 \cdot 3\,Py \ (Py = \text{Pyridin}) \ \text{wäre} \ \begin{matrix} Py\cdot & \cdot Cl \\ Py\cdot Cr & \cdot Cl\cdot \\ Py\cdot & \cdot Cl \end{matrix}$$

Die Formel bringt auch den Nichtelektrolytcharakter obiger Anlagerungsverbindung zum Ausdruck. Es können Anlagerungsverbindungen aber auch Elektrolyte sein, nämlich dann, wenn der Ligand ein negatives Ion ist. Hierher gehört z.B. die Verbindung $Co(NO_2)_3 \cdot 3\,NaNO_2$, deren Koordinationsformel $Na_3[Co(NO_2)_6]$ die Elektrolytnatur erkenntlich macht.

Wenn ein Ion andere Ionen oder Moleküle zu einer Komplexverbindung addiert, so kann die ursprünglich vorhandene Ionenart mehr oder weniger weitgehend verschwinden. In einer mit Ammoniak versetzten

Kupfersalzlösung sind $[Cu(NH_3)_4]^{··}$-Ionen vorhanden, welche gemäß

$$[Cu(NH_3)_4]^{··} \rightleftharpoons Cu^{··} + 4NH_3$$

zum Teil in ihre Komponenten zerfallen sind. Analoge Zerfallsgleichungen gelten auch für andere Komplexverbindungen, so daß nach erfolgter Komplexsalzbildung eine Ionenart niemals völlig verschwindet, sondern mit den komplexen Ionen in einem Gleichgewicht verbleibt, dessen Lage nach dem Massenwirkungsgesetz auch von der Menge jener Stoffart bestimmt wird, die zur Komplexverbindung erforderlich ist. Wir werden deshalb je nach der Lage des Gleichgewichtes innerhalb weiter Grenzen verschieden stabile Komplexverbindungen zu erwarten haben und können von einer verschiedenen Komplexbeständigkeit von Verbindungen sprechen. Die Umwandlung einer Ionenart in eine andere bietet die analytisch außerordentlich bedeutsame Möglichkeit der Verringerung der Konzentration einer Ionenart, die so weit gehen kann, daß empfindliche Reaktionen, die für ihr Zustandekommen nur ein kleines Ionenprodukt erfordern, nicht mehr eintreten können. Wir nennen einen solchen Vorgang Reaktionsmaskierung und werden an späterer Stelle darauf noch mehrfach zurückkommen; hier sei nur noch ganz allgemein bemerkt, daß Komplexverbindungen vielfach eine von ihren Bestandteilen abweichende Farbe besitzen und daß auch unbeständige oder für sich allein nicht existenzfähige Verbindungen, (z. B. die von Metallen in anomalen Wertigkeitsstufen) durch Komplexbildung stabilisiert werden können. Beides ist von analytischem Interesse.

In den beiden bisher angeführten komplexchemischen Verbindungstypen waren einem Metallatom zwei oder mehrere verschiedene Ionen- oder Molekülarten zugeordnet. Es kann aber, wenn bestimmte sterische Bedingungen erfüllt sind, auch der Fall eintreten, daß ein Metall- oder Nichtmetallatom an verschiedene Atome ein und desselben Moleküles koordiniert ist. Wir nennen solche Verbindungen Innerkomplexverbindungen und werden diese, ihrer besonderen analytischen Bedeutung gemäß, an späterer Stelle ausführlich besprechen.

Es ist somit eine Einteilung von Komplexverbindungen nach ihrem Bindungsschema unabhängig von der besonderen Art der Komplexbestandteile möglich. Wir wollen uns nunmehr der Besprechung einiger Verbindungstypen zuwenden, bei denen die Natur der Koordinations-Liganden das hervorstechendste Merkmal ist[1]).

[1]) Bei der Besprechung der verschiedenen komplexchemischen Verbindungstypen sind nur Autoren angeführt, die nicht bereits in den nachstehend angeführten Werken genannt sind.

Für ein eingehenderes Studium der Komplexchemie seien folgende Werke genannt:

A. WERNER, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. 4. Aufl.

A. WERNER-P. PFEIFFER, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorgan. Chemie. 5. Aufl. 1923. Braunschweig.

R. WEINLAND, Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen. 2. Aufl., Stuttgart 1923.

P. PFEIFFER, Organische Molekülverbindungen. 2. Aufl. Stuttgart 1927.

F. DEDE, Komplexchemie. Sammlung Göschen 1928.

R. SCHWARZ, Chemie der anorganischen Komplexverbindungen. Berlin 1920.

a) Ammoniak und dessen Derivate als Bestandteile von Komplexverbindungen.

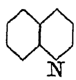
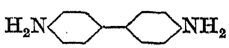
Das Ammoniakmolekül besitzt infolge seiner ausgesprochenen Dipolnatur eine große Tendenz zur Anlagerung an Metallionen und daher zur Bildung von stabilen Komplexverbindungen, welche Ammoniakate oder Amminverbindungen genannt werden; in diesen Verbindungen erfolgt die Bindung des Ammoniakmoleküls zweifellos durch Feldvalenzbetätigung des Stickstoffatomes. Als Anlagerungsverbindung in bezug auf das Ammoniakmolekül und als Einlagerungsverbindung in bezug auf ein Wasserstoffatom des Wassers können wir nach WERNER das Ammoniumhydroxyd betrachten. Die Koordination des Ammoniaks bewirkt hier eine Erhöhung der ursprünglich geringen Dissoziation des Wassers unter Bildung von $[NH_4]^{\cdot}$- und OH'-Ionen und damit die Basennatur wäßriger Ammoniaklösungen. Wir können im Ammoniumion gemäß der Formulierung $[H \cdots NH_3]^{\cdot}$ als Zentralatom entweder das Wasserstoffatom mit der Koordinationszahl 1 oder das Stickstoffatom mit der Koordinationszahl 4 auffassen; aus der Stabilität der Ammonium-Ionen kann auf eine Gleichartigkeit der Bindung der in erster Sphäre stehenden vier Wasserstoffatome geschlossen werden, was für die Annahme des Stickstoffs als Zentralatom spricht.

Eine große Zahl von Metallsalzen ist zur Bildung von Ammoniakaten befähigt, in denen mehrere Ammoniakmoleküle enthalten sind; die bekannte Löslichkeit der Hydroxyde von Silber, Kupfer, Cadmium, Zink in Ammoniak beruht auf der Bildung von komplexen Einlagerungsverbindungen, z. B. $[Ag(NH_3)_2]OH$, $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$, bzw. der entsprechenden Amminionen. Auch feste Amminsalze der genannten Metalle mit verschiedenen Säureresten sind in großer Zahl hergestellt worden. Die bekannte Tatsache, daß Silberchlorid im Gegensatz zu Silberjodid in Ammoniak unter Bildung von $[Ag(NH_3)_2]Cl$ leicht löslich ist, zeigt, daß zur vollständigen Umwandlung in die komplexen

$[Ag(NH_3)_2]^{\cdot}$-Ionen eine gewisse Silberionkonzentration erforderlich ist; diese ist gemäß den unterschiedlichen Löslichkeitsprodukten beim leichter löslichen Silberchlorid, nicht aber beim Silberjodid gegeben. Andererseits beruht die Fällbarkeit von Silberchlorid aus ammoniakalischer Lösung durch Salpetersäure und die Entfärbung von blauem Kupfertetraminsalzlösungen durch Säuren darauf, daß die Ammoniakmoleküle durch die erfolgte koordinative Bindung ihre Reaktionsfähigkeit nicht verloren haben.

Die Koordinationsfähigkeit des Ammoniaks ist nicht nur auf Metallionen beschränkt; auch einige Metallmoleküle (infolge ihrer Einatomigkeit mit Metallatomen formal vergleichbar) liefern Ammoniakverbindungen, z. B. $Ba(NH_3)_6$ und $Ca(NH_3)_6$, welche aus der Lösung der betreffenden Metalle in flüssigem Ammoniak durch Abdunsten der Lösungen erhalten werden. Sie verweisen in gleicher Weise wie die in wäßrigem Ammoniak löslichen Metallhydroxyde darauf, daß Löslichkeit und Komplexsalzbildung in engstem Zusammenhange stehen, und daß hierfür die Koordinationsfähigkeit bestimmter Atome von Belang ist.

Auch in organischen Abkömmlingen des Ammoniaks bleibt die Koordinationsfähigkeit des Stickstoffatomes erhalten; so ist das Äthylendiamin $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$(=en) zur Bildung stabiler Komplexverbindungen, z. B. von $[Co(en)_3]Cl_3$ befähigt und aus der Zusammensetzung dieser Verbindung in Gegenüberstellung zu $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ geht hervor, daß ein Molekül Äthylendiamin in seiner Koordinationsfähigkeit zwei Molekülen Ammoniak äquivalent ist, und demgemäß 2 Koordinationsstellen am Kobaltatom zu besetzen vermag. Es versteht sich daher, daß cyclische Ammoniakderivate wie das

Pyridin , Chinolin , Benzidin  u. a.

gleichfalls als Neutralteile in Komplexverbindungen auftreten können; die damit einhergehende Bildung von großen und schweren Molekülen steht sicher im Zusammenhang mit der Schwerlöslichkeit solcher Verbindungen.

b) Wasser und dessen Derivate als Bestandteile von Komplexverbindungen.

Wie bereits bemerkt, bezeichnen wir als Hydrate solche Komplexverbindungen, welche Wassermoleküle als Neutralteile enthalten; auch in diesen beruht die Koordinationsfähigkeit auf der Dipolnatur des Wassermoleküls, wobei die Lokalisation der Feldvalenzwirkung zweifellos

vom Sauerstoffatom aus erfolgt. Die Bildung von Hydraten ist, worauf wir noch später zurückkommen werden, für die Löslichkeit von Verbindungen von größter Bedeutung, denn im Wasser gelöste Stoffe sind zweifellos stets hydratisiert; beim Verdunsten wäßriger Lösungen können Wassermoleküle als integrierende Bestandteile des Raumgitters fester Verbindungen erhalten bleiben, sofern sie für den Kristallaufbau erforderlich sind. Kristallwasserhaltige Verbindungen stellen deshalb jene Hydrate dar, denen wir am häufigsten begegnen.

Wir kennen zahlreiche Hydrate, die formal nach der Zahl der koordinierten Wassermoleküle analogen Ammoniakaten an die Seite gestellt werden dürfen, ferner Komplexverbindungen, die zum Teil Ammoniak-, zum Teil Wassermoleküle als Neutralteile enthalten; solche Verbindungen werden Aquosalze genannt. Außerdem gibt es aber viele wasserhaltige Verbindungen, die weit unübersichtlicher gebaut sind als Ammoniakate; dies rührt zum Teil davon her, daß im Gegensatz zum Ammoniak- das Wassermolekül als Neutralteil auch an anionische Bestandteile von Verbindungen gebunden sein kann.

Wie alle anderen Komplexverbindungen gestatten auch die Hydrate und Aquosalze eine Einteilung in bestimmte Verbindungstypen, die ihren formalen Ausdruck in den sogenannten Koordinationsformeln finden. Damit ist aber nicht nur einem systematischen Einteilungsprinzip Rechnung getragen, sondern Koordinationsformeln sind häufig auch geeignet, bestimmte Eigenschaften von Verbindungen zum Ausdruck zu bringen. Wir haben dies bereits bei den Ammoniakaten gesehen und finden das Gleiche auch bei den wasserhaltigen Komplexverbindungen. So sind vom Chromchlorid ($CrCl_3$) Hydrate bekannt, die trotz der gemeinsamen empirischen Formel $CrCl_3 \cdot 6\,H_2O$ durch ihre Farbe, sowie durch ihr chemisches und physikalisches Verhalten wesentlich voneinander abweichen. Die Koordinationsformeln

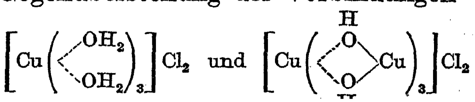
$$\underset{\text{I}}{[Cr(OH_2)_6]Cl_3} \qquad \underset{\text{II}}{\left[Cr(OH_2)_5Cl\right]^{Cl_2}_{H_2O}} \qquad \text{und} \qquad \underset{\text{III}}{\left[Cr(OH_2)_4Cl_2\right]^{Cl}_{(H_2O)_2}}$$

bringen diese Verschiedenheit deutlich zum Ausdruck. Während in der Verbindung I alle drei Chloratome ionogen gebunden sind, ist dies bei den beiden anderen nicht der Fall; in II und III sind ein bzw. zwei Chlorionen infolge Koordination in der ersten Sphäre des Chromatomes nicht mehr abdissoziierbar und können daher in wäßriger Lösung durch Silbernitrat nicht gefällt werden. Auch die Bindung der Wassermoleküle ist in diesen Hydraten verschieden; lediglich die Verbindungen II und III

geben im Exsikkator ein bzw. zwei Moleküle Wasser ab, während die in erster Sphäre befindlichen Wassermoleküle bei I bis III so fest gebunden sind, daß sie auch bei beliebig langem Stehen über konzentrierter Schwefelsäure nicht austreten. Die drei isomeren Hydrate unterscheiden sich weiterhin auch durch ihre Farbe; Verbindung I ist violett, Verbindung II grün, Verbindung III hellgrün. Wir ersehen daraus, daß die koordinative Bindung für die Farbigkeit von Verbindungen von Belang sein kann, eine Tatsache, für die sich bei allen komplexchemischen Verbindungstypen zahlreiche Beispiele anführen lassen; durch Komplexbildung kann übrigens nicht nur eine Farbveränderung erfolgen, sondern, was analytisch besonders bemerkenswert ist, auch eine Verschiebung der Lichtabsorption aus dem unsichtbaren in den sichtbaren Teil des Spektrums vor sich gehen.

Die Addition von Wasser an ein Metallsalz vermag nicht nur wie bei den Hydraten des Chromchlorids die Dissoziationsverhältnisse des heteropolaren Komplexbestandteiles zu verändern, sondern es kann zugleich auch das Wassermolekül selbst zu einer anormalen Dissoziation gezwungen werden. Die Wandlung des Wassers zu einer Base im $[H \cdot NH_3]OH$ findet ein Gegenstück in der Verbindung $AuCl_3 \cdot H_2O$. Dieses Aurichloridhydrat ist eine starke Säure und gemäß $[AuCl_3OH]H$ zu formulieren; das Wassermolekül ist durch die Koordination des Goldchlorids zu einer Säure geworden. Die Tatsache[1]), daß hochkonzentrierte Zinkchloridlösungen wie starke Säuren wirken, indem sie Indikatoren umfärben und Metalle unter Wasserstoffbildung zu lösen vermögen, beruht gleichfalls auf einer Acidifizierung des Wassers durch Bildung komplexer Verbindungen, etwa $[ZnCl_2OH]H$. Wir nennen derartige Verbindungen Hydroxosäuren; sie machen es wahrscheinlich, daß in wäßriger Lösung Wasserstoffionen (analoges gilt für die Hydroxylionen) stets aus dem Wasser durch Anlagerung bestimmter Verbindungen gebildet werden.

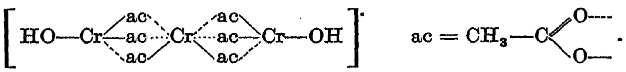
Da die Additionsfähigkeit des Wassers an dessen Sauerstoffatom lokalisiert ist, so kommt sie auch bei seinen anorganischen und organischen Abkömmlingen zur Geltung. Die sogenannten basischen Salze (sofern sie nicht Gemische sind) lassen häufig eine koordinative Formulierung zu. Die Gegenüberstellung der Verbindungen



[1]) Vgl. hierzu die eingehenden Untersuchungen von H. Meerwein, Lieb. Ann. 455, 227. 1927.

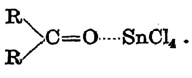
verweist auf den formalen Zusammenhang zwischen Hydrat und basischem Salz. In gleicher Weise zeigt das Hydrat und Alkoholat von Calciumchlorid, um nur ein Beispiel von vielen anzuführen, in den Koordinationsformeln $[Ca(OH_2)_6]Cl_2$ und $[Ca(C_2H_5OH)_6]Cl_2$ die Äquivalenz des anorganisch und organisch gebundenen Sauerstoffatoms hinsichtlich seiner Koordinationsfähigkeit an das gleiche Metallatom.

Es sei hier erwähnt, daß es auch Komplexverbindungen gibt, in denen mehrere Metallatome (in einigen Fällen auch Nichtmetallatome) als Koordinationszentren fungieren und durch gemeinsame Liganden aneinandergekettet sind. Wir bezeichnen solche Verbindungen als **mehrkernige Komplexe**. Mehrkernige Chromverbindungen entstehen beim Erhitzen von Chromhydroxyd mit Essigsäure; man erhält hierbei grüne, wasserlösliche, basische Chromacetate von der Zusammensetzung $Cr_3(C_2H_2O_2)_7(OH)_2$ (I) und $Cr_3(C_2H_3O_2)_8(OH)$ (II). Diese Acetate zeigen die bemerkenswerte Eigenschaft, daß von Verbindung I **ein** Essigsäurerest, von Verbindung II **zwei** Essigsäurereste durch beliebige andere Säurereste in äquivalenten Mengen ersetzt werden können, so daß in den solcherart gebildeten Verbindungen auf je drei Chromatome stets sechs Essigsäurereste kommen; diese müssen demnach mit den drei Chromatomen zu einem stabilen Komplex verbunden sein, was schon daraus hervorgeht, daß die Fällung von Chromhydroxyd aus der wäßrigen Lösung der basischen Acetate auf Zusatz von Ammoniak in der Wärme und bei Zimmertemperatur sehr verzögert wird. Die Koordinationsformel des mehrkernigen, in den basischen Chromacetaten enthaltenden Kations ist die folgende:



Dieses Kation entsteht auch bei der Erwärmung von Chromsalzen mit überschüssigem Natriumacetat und bewirkt dann, daß vordem nichtionogene an das Chrom gebundene Chlor- oder Sulfatreste (vgl. S. 43) losgelöst werden und ihre normale Fällbarkeit durch Silbernitrat bzw. Bariumchlorid wieder gewinnen.

Auch Äther und vor allem Ketone sind gute Komplexbildner. Die Verbindungen von Ketonen mit Metallsalzen, z. B. mit dem zur Komplexbildung besonders begabten Zinntetrachlorid sind zumeist sehr einfach zusammengesetzt, etwa gemäß der Formel



Dies ist wohl darauf zurückzuführen, daß die räumliche Ausdehnung organischer Liganden die Gruppierung mehrerer Moleküle um ein Metallatom infolge Platzmangels nicht gestattet. Aus demselben Grunde begegnen wir auch bei den zahlreichen rein organischen Komplexverbindungen niemals so hohen Koordinationszahlen, wie sie bei anorganischen Komplexverbindungen die Regel sind; zumeist besteht bei organischen Molekülverbindungen ein Molekülverhältnis 1:1, 1:2 oder 1:3. Es unterliegt aber keinem Zweifel, daß auch in organischen Komplexverbindungen stets bestimmte Atome oder Atomgruppen als Koordinationszentren anzusehen sind.

c) Acidoverbindungen.

Bei den isomeren Hydraten des Chromchlorids sind wir bereits Verbindungen begegnet, die Chloratome in nicht ionogener Bindung enthielten; auch vom Chromisulfat bestehen Hydrate mit nicht ionogenen Sulfatresten, deren Bildung die Ursache dafür ist, daß die Fällung von Schwefelsäure mit Bariumchlorid bei Gegenwart von Chromsalzen unvollständig bleibt. Es gibt zahlreiche Komplexverbindungen, in denen Säurereste in erster Sphäre um ein Metallatom gruppiert sind; wir sprechen dann von Acidogruppen bzw. von Acidoverbindungen.

Besonderes Interesse verdienen solche Acidoverbindungen, bei welchen in erster Sphäre lediglich Säurereste gleicher Art koordiniert sind. Vielfach entstehen derartige Verbindungen unter analytisch realisierbaren Bedingungen und lassen dann eine analytische Auswertung zu.

Eine auch im festen Zustand sehr beständige Acidoverbindung ist der Kryolith $AlF_3 \cdot 3\,KF$, dessen Koordinationsformel $K_3[AlF_6]$ die Zugehörigkeit der 6 Fluorionen zum Aluminiumion darstellt. Ein analoges komplexes Fluorid ist auch vom Eisen bekannt; das Anion $[FeF_6]'''$ bildet sich in wäßriger Lösung so schnell und ist so wenig in Ferriionen zerfallen, daß eine mit Natriumfluorid versetzte Eisen(III)-salzlösung mit Rhodaniden keine Rotfärbung liefert.

Eine besonders große Tendenz zur Bildung von beständigen Acidoverbindungen besitzt das Cyanion; die Löslichkeit zahlreicher Metallhydroxyde und -cyanide in überschüssigem Kaliumcyanid beruht auf der Bildung komplexer Metallcyan-anionen, von denen nur die folgenden angeführt seien:

$$K_2[Cu(CN)_3]\,,\; K[Ag(CN)_2]\,,\; K_4[Fe(CN)_6]\,.$$

Am bekanntesten sind wohl die komplexen Cyanide des Eisens, das gelbe und das rote Blutlaugensalz $K_4[Fe(CN)_6]$ und $K_3[Fe(CN)_6]$; die

den Verbindungen zugrunde liegenden freien Säuren, die Ferro- und die Ferricyanwasserstoffsäure, sind im Gegensatz zur Blausäure sehr starke Säuren und auch im festen Zustand durchaus beständig. Sehr beständig ist auch das komplexe Ion $[Ag(CN)_2]'$; es ist so wenig in seine Komponenten zerfallen, demnach seine Bildung bei einer derart geringen Silberionkonzentration möglich, daß nicht nur Silberchlorid, -bromid, -cyanid und -rhodanid, sondern selbst das noch unlöslichere Silberjodid in Kaliumcyanid löslich sind. Von komplexen Cyaniden seien noch Abkömmlinge des 4-wertigen Molybdäns und Wolframs in den Verbindungen $K_4[Mo(CN)_8]$ und $K_4[W(CN)_8]$ erwähnt, bei welchen die Koordinationszahl 8 des Zentralatoms bemerkenswert ist.

Auch das Rhodanion ist zur Bildung von Acidoverbindungen befähigt; das komplexe $[Hg(CNS)_4]''$-Ion, das in einer Lösung von Quecksilbersalzen und Rhodaniden enthalten ist, liefert kristallinische Schwermetallsalze mit zum Teil intensiven Farben.

Die Blaufärbung, welche Kobaltsalze und Kaliumrhodanid bei Gegenwart von Alkoholen und Ketonen liefern, beruht auf der Bildung von Kaliumkobaltorhodanid $K_2[Co(CNS)_4]$ und wird analytisch zum Nachweis des Kobalts und des Rhodanions verwendet.

Eine analytische Verwertung finden auch die Verbindungen $K_2[HgJ_4]$ und $K[BiJ_4]$, die durch Lösung der entsprechenden Jodide in überschüssigem Kaliumjodid entstehen; die alkalische Lösung der erstgenannten Verbindung ist das bekannte Nesslersche Reagens auf Ammoniak, die Wismutverbindung hat eine intensive gelbe Farbe und gestattet eine kolorimetrische Bestimmung von Wismut. Auf der Bildung von Acidoverbindungen mit Halogenwasserstoffsäuren beruht auch die Löslichkeit von Silberchlorid in konzentrierter Salzsäure und Natriumchloridlösung sowie die Löslichkeit von Silberjodid und anderer Silberhalogenide in konzentrierter Kaliumjodidlösung. In solchen Lösungen, die beim Verdünnen mit Wasser wieder Silberchlorid bzw. -jodid ausfallen lassen, liegen die Verbindungen $H[AgCl_2]$, $Na[AgCl_2]$, $K[AgJ_2]$ bzw. deren Ionen vor.

Auch von zahlreichen sauerstoffhaltigen Säuren sind Acidoverbindungen bekannt. Die Löslichkeit von Bariumsulfat in konzentrierter Schwefelsäure beruht auf der Bildung von $H_2[Ba(SO_4)_2]$. Die Bildung der komplexen Eisen-Phosphorsäure $H_3[Fe(PO_4)_2]$ zeigt sich schon darin, daß Ferrisalzlösungen, welche infolge Hydrolyse eine gelbe Farbe besitzen, auf Zusatz von Phosphorsäure momentan farblos werden, und daß auch eine Lösung von rotem Eisenrhodanid durch Phosphorsäure

entfärbt wird. Zu den Acidoverbindungen gehören ferner die sogenannten Doppeloxalate, von denen nur das Aluminiumsalz $Na_3[Al(C_2O_4)_3]$ genannt sei, da dessen Bildung analytisch verwertbar ist. (Vgl. S. 359.)

Wie die Verbindung Natriumkobaltinitrit $Na_3[Co(NO_2)_6]$ zeigt, kann auch das Nitrition als Komplexligand in Acidoverbindungen auftreten. Die wäßrige Lösung dieses Salzes ist als Kaliumreagens bekannt und die Verbindung ist ein Beispiel dafür, daß anomale Wertigkeit und unbeständige Verbindungsformen durch Komplexbildung stabilisiert werden können.

d) Elementarkoordination (Polyhalogenide, Polysulfide).

In den bereits früher erwähnten Verbindungen der Erdalkalimetalle mit Ammoniak waren Metalle in elementarer Form Träger angelagerter Neutralteile. Da es überdies wahrscheinlich ist, daß auch gewisse rein metallische Verbindungen (wie $NiCd_4$, $NaHg_4$ u. a.), ferner die bekannten Metallcarbonyle (z. B. $Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$, $Fe(CO)_4Br$) und die Metallnitroverbindungen (z. B. $2Cu \cdot NO_2$)[1]) als Koordinationsverbindungen aufzufassen sind, so folgt daraus, daß zur Bildung von Komplexverbindungen auch freie Elementaratome- oder Moleküle befähigt sind.

Von beträchtlichem analytischen Interesse sind die **Polyhalogenide** und **Polysulfide**, in denen elementare Halogene bzw. elementarer Schwefel als Koordinationsliganden auftreten.

Bekanntlich löst sich Jod in reinem Wasser nur zu einem sehr geringen Betrag (etwa 0,027 g in 100 g H_2O bei 15°), hingegen sehr leicht in der wäßrigen Lösung von Alkalijodiden; da andererseits auch die Löslichkeit von Kaliumjodid in organischen Lösungsmitteln durch Jod bedeutend erhöht wird, so verweist schon dies auf die Bildung einer Verbindung zwischen elementarem Jod und Alkalijodid. Wir kennen die Verbindungen MeJ_3 ($Me = K, Rb, Cs, NH_4$) auch im festen Zustande; sie sind durchwegs als Additionsverbindungen zwischen Jod und dem betreffenden Metalljodid aufzufassen und werden Trijodide genannt. Von unlöslichen Trijodiden seien die Verbindungen AgJ_3 und HgJ_6 angeführt und darauf hingewiesen, daß auch zahlreiche organische Basen (z. B. Alkaloide) aus der wäßrigen Lösung ihrer Salze durch Jodjodkalilösung als Trijodide gefällt werden. Die Trijodide stellen die jodärmsten Polyjodide dar, denn es gibt noch Pentajodide (z. B. CsJ_5), Heptajodide (z. B. KJ_7) und Ennea-

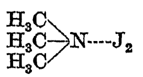
[1]) P. Sabatier und J. B. Senderens, Ann. Chim. et Physique 7, 348. 1896. Chem. Ztrblt. 1896, I, 792.

jodide (z. B. CsJ_9). In der wäßrigen Lösung von Jod in Kaliumjodid werden wir jedenfalls ein Gemenge verschiedener Polyjodide anzunehmen haben; daß in den Polyjodiden die Reaktionsfähigkeit des koordinierten Jods erhalten bleibt, ist bekannt, bietet doch die Lösung von Jod in Jodkali die Möglichkeit der Herstellung von Titerlösungen des Jods für die Maßanalyse.

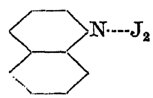
Als allgemeine Koordinationsformel für Polyjodide gilt $Me[J(\cdots J_2)_x]$, $x = 1-4$, d. h. die Jodmoleküle sind durch Nebenvalenzen an das Jodion gebunden, etwa

$$CsJ_5 = Cs\left[J\begin{smallmatrix}\cdots J_2\\ \cdots J_2\end{smallmatrix}\right].$$

Es gibt auch Polyjodide, bei welchen als Träger für das elementare Jod nicht das Jodion, sondern andere Atome fungieren; die gute Löslichkeit von Jod in Bromwasserstoffsäure verweist auf die Existenz der freien Säure $HBr\cdots J_x$; in den Verbindungen $CsBrJ_2$ sowie in der Diazoniumverbindung $C_6H_5N_2ClJ_2$ sind es daher zweifellos Brom- bzw. Chloratome, welche die Bindung des Jods bewerkstelligen; in der Jodverbindung des Trimethylamins ($N(CH_3)_3J_2$) und des Chinolins ($C_9H_7NJ_2$) werden wir das Jod gemäß:



und



am Stickstoffatom koordiniert anzunehmen haben.

Im Diäthylsulfidperjodid $(C_2H_5)_2S \cdot J_2$ ist das Schwefelatom Träger des Jods. In der dunkelbraunen Dextrinverbindung $(C_6H_{10}O_5)_6J_2$ ist voraussichtlich ein Sauerstoffatom die Koordinationsstelle für das Jod und das gleiche dürfte wohl auch in der bekannten blauen Jodstärke der Fall sein, deren Lösung praktisch keine Jodtension mehr aufweist[1]).

Auch Polybromide sind bekannt, allerdings in wesentlich geringerer Zahl als Polyjodide; Polychloride scheint es nicht zu geben.

Die zwischen Jod und Schwefel bestehende Ähnlichkeit, die in zahlreichen organischen Verbindungen zur Geltung kommt, zeigt sich auch darin, daß den Polyjodiden Verbindungen an die Seite gestellt werden können, in denen ein Schwefelatom bzw. ein Schwefelion der Träger von elementarem Schwefel ist; solche Verbindungen werden Polysulfide genannt. Alkalipolysulfide entstehen bereits bei der Auflösung von Schwefel in Alkalisulfiden. Ihre allgemeine Koordinationsformel

[1]) K. Zepf und F. Vetter, Mikrochemie, Emich-Festschrift, 1930, 280.

$Me_2[S(\cdots_xS)]$, $x = 1-8$, bringt auch die Analogie zu den Polyhalogeniden zum Ausdruck. Die Verbindungen Na_2S_2 (schwefelgelb), Na_2S_4 (orangerot) und Na_2S_5 (dunkelgelb) zeigen, daß sich mit zunehmendem Schwefelgehalt die Farbe der Polysulfide vertieft.

Die Alkalipolysulfide werden durch verdünnte Säuren unter Schwefelwasserstoffbildung und Abscheidung von Schwefel zersetzt; die ihnen zugrundeliegenden Wasserstoffpolysulfide sind nicht stabil, doch läßt sich unter Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen das flüssige H_2S_2 und H_2S_3 isolieren. Daß durch Koordination von Schwefel die Acidität der Stammsäure Schwefelwasserstoff bedeutend erhöht wird, zeigt sich aber darin, daß die Hydrolyse der Natriumpolysulfide durchwegs geringer ist, als die des Natriummonosulfids. Die hydrolytische Spaltung der verschiedenen Natriumsulfide beträgt in 0,1 n-Lösungen bei 25°:

	%
Na_2S	86,4
Na_2S_2	64,6
Na_2S_3	37,6
Na_2S_4	11,6
Na_2S_5	5,7

Eine Koordination von Schwefel kann auch an andersartige Atome erfolgen. In der Verbindung $CHJ_3 \cdot 24\,S$ und $AsJ_3 \cdot 24\,S$ sind offenbar an je ein Jodatom des Jodoforms bzw. des Arsentrijodides 8 Schwefelatome gebunden.

e) Polysäuren.

Die durch Schmelzen von Natriumbisulfat leicht zu bewirkende Wasserentziehung führt gemäß ($2NaHSO_4 = Na_2S_2O_7 + H_2O$) zu Natriumpyrosulfat, einer Verbindung, die wir als Additionsprodukt von Na_2SO_4 und SO_3 betrachten können, oder als Abkömmling des Natriumsulfats, in welchem ein Sauerstoffatom durch die Sulfatgruppe ersetzt ist. Das Natriumsulfat und das Natriumpyrosulfat lassen sich durch die Koordinationsformeln

$$Na_2\left[{}^{O}_{O}S^{O}_{O}\right] \text{ und } Na_2\left[{}^{O}_{O}S^{O}_{SO_4}\right]$$

formal zueinander in Beziehung bringen und analoges gilt für die Reihe der Polychromate:

$$K_2[CrO_4],\quad K_2\left[Cr^{O_3}_{CrO_4}\right],\quad K_2\left[Cr^{O_2}_{(CrO_4)_2}\right] \text{ und } K_2\left[Cr^{O}_{(CrO_4)_3}\right].$$

Wir bezeichnen die den genannten Salzen zugrundeliegenden Säuren als Polysäuren; solche Polysäuren, in denen mehrere Sauerstoffatome durch den Säurerest der gleichen Säure vertreten sind, werden Isopolysäuren genannt, zum Unterschied von den Heteropolysäuren, in denen Koordination eines andersartigen Säurerestes oder Säureanhydrides stattgefunden hat.

Zur Bildung von Heteropolysäuren sind vor allem die Oxyde von Molybdän, Wolfram und Vanadin u. zw. mit Phosphor-, Arsen- und Kieselsäure befähigt[1]).

Bekanntlich liefern Phosphate in saurer Lösung mit Ammonmolybdat einen gelben Niederschlag von der Zusammensetzung $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3 \cdot xH_2O$. Wir können diese Verbindung als Ammoniumsalz der wasserlöslichen Heteropolysäure $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$ betrachten, welche sich von einer hypothetischen Phosphorsäure $H_7[PO_6] = H_3PO_4 \cdot 2\,H_2O$ durch Ersatz aller Sauerstoffatome durch die zweiwertige Mo_2O_7-Gruppe ableitet. Es sind aber auch Verbindungen bekannt, in denen nur einige Sauerstoffatome der hypothetischen Phosphorsäure durch Mo_2O_7-Gruppen ersetzt sind.

Analoge Verbindungen leiten sich von der Arsen- und Kieselsäure ab, wobei die freien Heteropolysäuren gemäß $H_7[As(Mo_2O_7)_6]$ und $H_8[Si(Mo_2O_7)_6]$ zu formulieren wären.

Die bisher genannten Heteropolysäuren bestanden aus Säuren 5-wertiger Elemente und Säureanhydriden 6-wertiger Elemente; es gibt aber auch Heteropolysäuren aus 2- und 6-wertigen Elementen. Des weiteren vereinigen sich auch Säuren gleicher Oxydationsstufen miteinander, so z. B. die Schwefelsäure mit der Selensäure, Chromsäure und Molybdänsäure. Noch reichhaltiger wird die Klasse der Heteropolysäuren dadurch, daß auch organische Säuren mit Molybdän- und Wolframsäure Komplexverbindungen liefern. Die S. 43 erwähnten Beeinträchtigungen der Reaktionen der Molybdänsäure durch Oxal- oder Weinsäure und umgekehrt die der organischen Säuren durch Molybdänsäure beruhen zweifellos auf der Bildung von Heteropolysäuren.

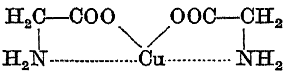
In den früher genannten Heteropolysäuren des Phosphors, Siliciums und Arsens besitzen die koordinierten Mo_2O_7-Gruppen eine erhöhte Reaktionsfähigkeit gegenüber zahlreichen Reduktionsmitteln (vgl. S. 52), worauf empfindliche Nachweismethoden für Phosphorsäure und Kieselsäure beruhen.

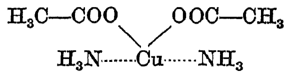
---

[1]) Vgl. hierzu die ausführliche Darstellung über Polysäuren von A. Rosenheim: R. Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. 4. (1920). S. 977.

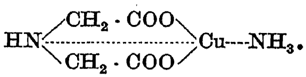
f) Innerkomplexverbindungen.

Bei allen bisher besprochenen komplexchemischen Verbindungstypen sind wir stets auch solchen begegnet, in denen *organische Neutralteile* vermöge bestimmter Atome zu einer Koordination befähigt waren. Im Hinblick auf die Vielfältigkeit organischer Verbindungen ist es daher naheliegend, nach dem Verhalten solcher Verbindungen zu fragen, die nicht nur koordinationsbegabte Atome, sondern zugleich auch salzbildende Gruppen enthalten. In der Amidoessigsäure $CH_2(NH_2)COOH$ liegt eine derartige Verbindung vor und das Kupfersalz dieser Säure (das u. a. aus Kupferacetat und Glykokoll entsteht), zeigt in mehrfacher Hinsicht das Verhalten einer Komplexverbindung. Das Kupferglycin ist im Gegensatz zum Kupferacetat nicht mehr imstande, Ammoniak zu addieren, die wäßrige Lösung besitzt ein geringes elektrisches Leitvermögen und weist die Farbvertiefung nach Blau auf, die wir bei der wäßrigen Lösung aller Kupferamminsalze wahrnehmen. Diese Eigenschaften sprechen dafür, daß das Kupferglycin nicht mit dem Kupferacetat, sondern weit mehr mit dessen Ammoniakat vergleichbar ist und die nachfolgenden Koordinationsformeln veranschaulichen diese Beziehung:





Nach H. Ley bezeichnen wir Salze, in denen ein Metallatom gegen bestimmte Atome des Säurerestes Nebenvalenzen betätigt, als *Innerkomplexsalze*. Einen Beweis für die Zulässigkeit obiger Formulierung des innerkomplexen Kupferglycins bildet das von J. V. Dubský und M. Spritzmann[1]) beschriebene Kupfersalz der Iminodiessigsäure



Diese Verbindung stellt das Übergangsglied vom Diamin des Kupferacetats zum Kupferglycin dar; in ihr ist lediglich *ein* Ammoniakmolekül koordiniert und die innermolare Bindung des Stickstoffatoms der Imidgruppe ersetzt die Koordination eines zweiten Ammoniakmoleküls.

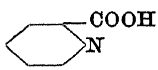
Wie aus der Koordinationsformel des Kupferglycins hervorgeht, liegen in Innerkomplexsalzen Ringsysteme vor. Für die Stabilität derselben gilt wie für rein organische cyclische Verbindungen die Bayersche

[1]) J. pr. Ch. 96, 113. 1917.

Spannungstheorie. Es wird daher die Möglichkeit zur Bildung solcher cyclischer Salze von der gegenseitigen Stellung salz- oder komplexbildender Gruppen abhängen und stabile Verbindungen werden nur dann zu erwarten sein, wenn die Einordnung eines Metallatoms in einen Ring mit 5 oder 6 Gliedern erfolgen kann.

Innerkomplexsalze sind infolge der eigenartigen Bindungsverhältnisse zumeist Nichtelektrolyte; es ist naheliegend, daß die Absättigung der Bindekräfte des Metallatoms durch mehrere Atome des gleichen Moleküls sowohl einer Dissoziation als auch einer Anlagerung von Wassermolekülen und damit einer Hydratisation (die ja mit der Wasserlöslichkeit von Verbindungen im Zusammenhange steht), entgegenwirken kann. Zu beachten ist auch, daß durch den Einbau von Metallatomen in innerkomplexe Salze häufig der organische Charakter solcher Verbindungen zur Geltung kommt, was sich darin zeigt, daß dann Unlöslichkeit in Wasser, Löslichkeit in organischen Solventien und Sublimierbarkeit oder Destillierbarkeit besteht. Es bedarf keiner Betonung, daß die Löslichkeitsverhältnisse von Verbindungen analytisch von erheblicher Bedeutung sind; nicht weniger wichtig ist aber der Umstand, daß wir bei Innerkomplexsalzen häufig auch Farbigkeit antreffen, oder daß mit ihrer Bildung aus farbigen Komponenten eine Farbvertiefung einhergehen kann.

Die Bildung innerkomplexer Ringsysteme hängt nicht nur von einer zum Ringschluß geeigneten Stellung der salz- und komplexbildenden Gruppen ab, sondern in hohem Maße auch von der Natur der salzartig gebundenen Metallatome. So ist das Kupfersalz der schon erwähnten Amidoessigsäure eine typische Innerkomplexverbindung, während das Zink- und Cadmiumsalz nach der Leitfähigkeit in wäßriger Lösung nicht als Innerkomplexsalze anzusprechen sind, obwohl eine Koordination von Ammoniakmolekülen an Zink- und Cadmiumsalze in zahlreichen anderen Verbindungen besteht. Andererseits ist, wie das das Verhalten der α-Picolinsäure



und anderer analoger Verbindungen zeigt, ein cyclisch gebundenes Stickstoffatom in α-Stellung zu einer Carboxylgruppe nicht mehr zur Bildung von Innerkomplexsalzen mit Kupfer befähigt, wohl aber liefern derartige Verbindungen mit Eisen(II)-salzen durchwegs lösliche, farbige Innerkomplexsalze. Es kommen demnach bei der Bildung von Innerkomplexsalzen vielfach i n d i v i d u e l l e Eigenschaften von Metallen zur Geltung, die bei der normalen Salzbildung nicht erfaßt werden

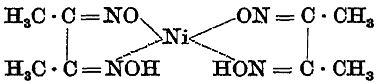
können, ein Moment, das für die Spezifität der Wirksamkeit organischer Reagenzien von erheblicher Bedeutung ist.

Am häufigsten begegnen wir Innerkomplexsalzen bei organischen Verbindungen mit Säurecharakter, in denen eine Koordination an Stickstoff- oder Sauerstoffatome erfolgen kann. Dem Kupferglycin entsprechen die Kupfersalze anderer α- und β-Aminocarbonsäuren hinsichtlich der Koordination am Stickstoff.

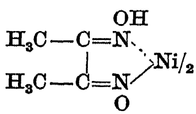
Besonders nebenvalenzbegabt scheinen Stickstoffatome zu sein, die einer Oxim-(= NOH)-Gruppe angehören. Die α-Dioxime, Verbindungen von der allgemeinen Formel

$$\begin{array}{l} R-C{=}NOH \\ \quad\ | \\ R-C{=}NOH \end{array}$$

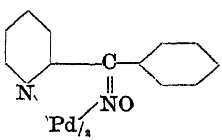
sind zur Bildung farbiger innerkomplexer Nickel-, Kobalt(II)-, Eisen (II)-Kupfer (II)- und Palladiumsalze befähigt, die bekanntlich zum Teil analytisch verwertbar sind (vgl. S. 195). Die Koordinationsformel des unlöslichen roten Nickelsalzes des Dimethylglyoxims



zeigt, daß das doppelt gebundene Stickstoffatom an der innermolaren Ringbildung beteiligt ist. Nach P. Pfeiffer und J. Richarz[1]) ist in Hinblick auf die von J. Meisenheimer bei den α-Dioximen festgestellten sterischen Verhältnisse die nachstehende Koordinationsformel in Betracht zu ziehen:



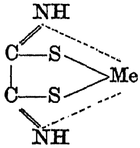
Der gleiche Ring wie bei den Salzen der α-Dioxime besteht auch in den Salzen des Oxims von α-Benzoylpyridin; die Koordinationsformel des Palladiumsalzes



bringt dies zum Ausdruck.

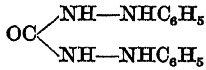
[1]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 103. 1928. Vgl. auch P. Pfeiffer und H. Buchholz, J. pr. Ch. (2) 124, 137. 1930.

Typische Innerkomplexverbindungen liefert der Rubeanwasserstoff $H_2N \cdot CS \cdot CS \cdot NH_2$ in seiner Diimid- oder Aciform[1]); den unlöslichen und farbigen Kupfer-, Kobalt- und Nickelsalzen, die einen empfindlichen Nachweis dieser Metalle ermöglichen (vgl. S. 199), kommt die Koordinationsformel

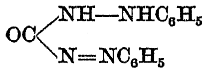


zu.

Die Harnstoffabkömmlinge Diphenylcarbazid

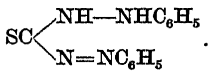


und Diphenylcarbazon



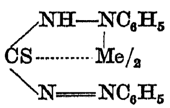
sind zur Bildung typischer Innerkomplexsalze befähigt[2]).

Das gleiche gilt vom Diphenylthiocarbazon[3]) („Dithizon")

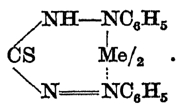


Bestimmte Schwermetallsalze des Dithizon besitzen eine charakteristische Farbe und sind in organischen Solventien leicht löslich, was eine analytische Auswertung ermöglicht (vgl. S. 129, 140 und 157).

Die Innerkomplexsalze des Dithizons könnten gemäß den nachstehenden Koordinationsformeln konstituiert sein:



bzw.



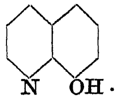
Daß cyclisch gebundene Stickstoffatome in Phenolen an der Bildung von Innerkomplexsalzen beteiligt sein können, beweist das Verhalten

[1]) P. Rây und H. Bhar, Chem. Ztrblt. 1929 I 2020.

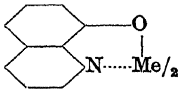
[2]) F. Feigl und F. Lederer, Monatsh. Ch. 45, 63, 115. 1924.

[3]) H. Fischer, Wiss. Veröff. a. d. Siemenskonzern 4, 158. 1926; Chem. Ztrblt. 1926 II 620; Z. angew. Ch. 42, 1025. 1929.

des 8-Oxychinolins („Oxin“)

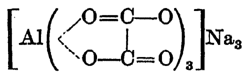


Diese Verbindung bildet im Gegensatz zu den isomeren Oxychinolinen mit einer Reihe von Metallen schwer lösliche Salze, die zahlreiche neue Bestimmungs- und Trennungsmethoden ermöglicht haben[1]; die Konstitution von Innerkomplexsalzen des 8-Oxychinolins mit zweiwertigen Metallen wird gemäß



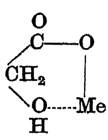
zu formulieren sein.

Die Seite 28 erwähnten Acidoverbindungen mit Oxalsäureresten können, wie die Koordinationsformel des Natrium-Aluminiumoxalates

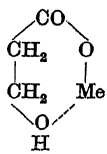


zeigt, als Verbindungen mit innerkomplexem Anion aufgefaßt werden; die Nebenvalenzbetätigung ist in diesem Fall an ein Sauerstoffatom der Carboxylgruppe lokalisiert.

Zahlreiche innerkomplexe Salze sind von α- und β-Oxysäuren bekannt, in denen gemäß



und

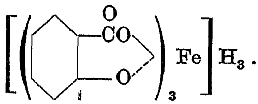


stabile Ringe mit 5 oder 6 Ringgliedern vorliegen. Verbindungen von diesem Typus sind in der sog. FEHLINGschen Lösung (einer Lösung von Kupferhydroxyd in tartrathaltiger Kalilauge) enthalten.

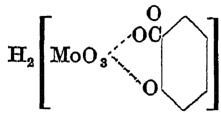
Zur Innerkomplexbildung besonders befähigt sind aromatische Oxysäuren, wie z. B. die Salicylsäure. Die Violettfärbung, welche beim

[1]) Vgl. hierzu F. L. HAHN und K. VIEWEG, Z. anal. Ch. 71, 122. 1927. Z. angew. Ch. 39, 1198. 1926; ferner R. BERG: Die analytische Verwendung des o-Oxychinolins, Pharm. Ztg. 85, 1. 1929.

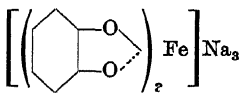
Vermischen von Ferrisalzen mit Salicylsäure entsteht, beruht auf der Bildung der Komplexverbindung



Die Salicylsäure vermag mit Molybdänsäure eine Polysäure zu liefern, die gemäß der Formel

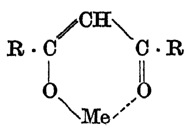


innerkomplexer Natur ist. Diese Verbindung zeigt, daß die Bildung innerkomplexer Ringsysteme nicht nur auf typische Salze beschränkt ist, sondern daß auch Verbindungen mit Säurecharakter der Klasse der Innerkomplexverbindungen angehören können, worauf wir später noch zurückkommen werden. Auch Di- und Polyoxyverbindungen sind zur Bildung von innerkomplexen Verbindungen befähigt, indem das Wasserstoffatom einer Hydroxylgruppe durch Metall ersetzt wird und dieses an das Sauerstoffatom der zweiten Hydroxylgruppe koordiniert ist. Als diesbezügliches Beispiel sei die Brenzkatechinverbindung des Ferri-Eisens



erwähnt.

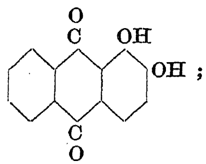
1,3-Diketone, $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R$, liefern in ihrer Enolform $R \cdot C(OH) : CH \cdot CO \cdot R$ mit zahlreichen Metallen innerkomplexe Salze der allgemeinen Formel



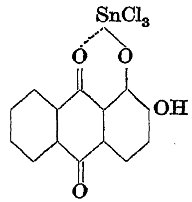
(Me = 1 Metalläquivalent)

welche sich mitunter durch eine bemerkenswerte Stabilität auszeichnen und zum Teil sogar (z. B. das Aluminiumsalz) unzersetzt flüchtig sind.

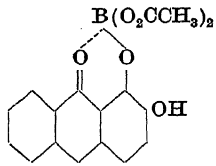
Eine ähnliche Atomgruppierung wie in den Enolformen der 1,3-Diketone besteht in jenen Oxyanthrachinonen, welche eine Hydroxylgruppe in α-Stellung besitzen, z. B. im Alizarin



dasselbe ist zur Bildung innerkomplexer Verbindungen sowohl mit Metallsalzen als auch mit Säuren befähigt. Zu den ersteren gehört die Verbindung

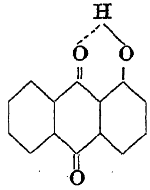


zu den letzteren die Boressigsäureverbindung

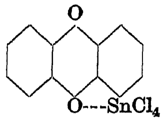


Die Koordination eines Boratomes an das Sauerstoffatom einer CO-Gruppe in Oxyanthrachinonen dürfte wahrscheinlich als Ursache dafür anzusehen sein, daß auf Zusatz von Boraten zur schwefelsauren Lösung verschiedener Oxyanthrachinone intensive Farbumschläge erfolgen, die zum Nachweis des Bors verwendbar sind (vgl. S. 317). Auch für die Bildung der Farblacke der Oxyanthrachinone, welche vermutlich zum Teil Adsorptionsverbindungen zwischen Metallhydroxyden und den Farbstoffen darstellen, dürfte das Vorliegen von zur Innerkomplexbildung neigenden Atomgruppierungen von ausschlaggebender Bedeutung sein.

Schließlich sei erwähnt, daß wir das 1-Oxyanthrachinon (analoges gilt für das Alizarin) gemäß der Formel

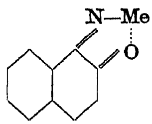


selbst als eine innerkomplexe Wasserstoffverbindung auffassen können; hierfür spricht das anomale Verhalten der orthoständigen Hydroxylgruppe. Dieselbe ist im Gegensatz zu den in anderer Stellung befindlichen Hydroxylgruppen schwerer zu verestern und nicht zur normalen Salzbildung befähigt, was sich schon in der Unlöslichkeit des 1-Oxyanthrachinons in Alkalien zeigt. Neuerdings haben D. RADULESCU und F. BARBULESCU[1]) gezeigt, daß das Spektrum der 1-Oxyanthrachinone dem der komplexen Stannichlorid-Additionsverbindung des Anthrachinons



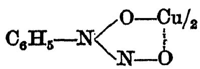
äußerst ähnlich ist, was gleichfalls für die Annahme einer innermolekularen Nebenvalenzbetätigung am Carboxylsauerstoff spricht.

Verbindungen, bei welchen eine Affinitätsabsättigung am Sauerstoff erfolgt, liegen auch in den inneren Komplexsalzen der Nitrosophenole vor. Die Bildung der schwerlöslichen, farbigen Kobalt (III)- und Kupfersalze des α-Nitroso-β-naphthols z. B.



(Me = 1 Metalläquivalent).

kann zur Erkennung dieser Metalle dienen. Das Kupfersalz des Nitrosophenylhydroxylamins („Kupferron")



ermöglicht durch seine Unlöslichkeit eine quantitative Bestimmung von Kupfer. Auch Eisen- und andere Metallsalze liefern mit Kupferron analog gebaute Verbindungen.

Wie wir bei allen Innerkomplexverbindungen gesehen haben, ist für ihr Zustandekommen erforderlich, daß saure, durch Metallatome ersetzbare Wasserstoffatome in solcher räumlicher Nähe zu koordinationsbegabten Atomen oder Atomgruppen sich befinden, daß eine Betätigung

---

[1]) Z. physikal. Ch. (B) 5, 177. 1929.

von Bindekräften erfolgen kann, die wir als Nebenvalenzkräfte bezeichnen. Die Mannigfaltigkeit organischer Verbindungen und die präparative Möglichkeit, saure sowie nebenvalenzbegabte Gruppen in das Molekül organischer Verbindungen einzuführen, läßt erwarten, daß es bei den bisher bekannten Verbindungen nicht sein Bewenden haben wird, sondern daß noch weitere und auch analytisch auswertbare Innerkomplexverbindungen bekannt werden dürften.

4. Die Maskierung von Reaktionen und deren analytische Auswertung.

Von der Maskierung einer Reaktion sprechen wir, wenn durch den Zusammentritt von Ionen- oder Molekülarten zu Komplexverbindungen neue Ionen- oder Molekülarten so schnell und in einem solchen Ausmaß gebildet werden, daß Reaktionen, die für die ursprüngliche Ionen- oder Molekülart charakteristisch sind, nicht mehr erfolgen können, weil deren Konzentration zu weitgehend herabgesetzt ist. Die Maskierung von Reaktionen bietet ein bequemes und daher häufig angewendetes Mittel, um Störungen aufzuheben, die beim Nachweis oder bei der Bestimmung von Verbindungen durch gleichzeitig anwesende Begleitstoffe entstehen können; man ist dadurch mitunter imstande, die Spezifität analytischer Nachweis- und Bestimmungsmethoden wesentlich zu erhöhen. Andererseits verdient die Maskierung auch darum volle Beachtung, weil sie zahlreiche Nachweis- oder Bestimmungsmethoden verhindern oder beeinträchtigen kann. Im nachfolgenden seien einige charakteristische Arten der Reaktionsmaskierung angeführt.

Die der jodometrischen Eisentitration zugrunde liegende reversible Umsetzung[1])

$$2Fe^{\cdots} + 2J' \rightleftharpoons 2Fe^{\cdot\cdot} + J_2$$

kann bekanntlich durch Wahl geeigneter Bedingungen[2]) so geleitet werden, daß sie bei Zimmertemperatur quantitativ von links nach rechts verläuft. Aber auch die entgegengesetzte Reaktion läßt sich ermöglichen und Ferroeisen durch Jod quantitativ zu Ferrieisen oxydieren, wenn man durch Komplexbildung die entstehenden Ferriionen sogleich ab-

---

[1]) Vgl. hierzu: K. Seubert und R. Dorre, Z. anorg. Ch. 5, 334. 1894; 7, 137, 393. 1894. — J. Hollúta und A. Martini, Z. anorg. Ch. 140, 206. 1924; 141, 23. 1924. — F. W. Küster, Z. anorg. Ch. 11, 165. 1896. — N. Sasaki, Z. anorg. Ch. 137, 181, 291. 1924.

[2]) Erforderlich ist das Vorliegen des Eisens als Salz starker Mineralsäuren, einer $H^{\cdot}$-Konzentration von wenigstens 10^{-1} und eines großen Überschusses an Jodionen. Vgl. hierzu auch F. L. Hahn und H. Clos, Z. anal. Ch. 79, 26. 1929.

fängt. Hierzu ist nach A. JOB[1]) und G. ROMIJN[2]) Natriumpyrophosphat, nach E. RUPP[3]) Seignettesalz geeignet, bei deren Gegenwart (wie bei Gegenwart aller Eisenkomplexbildner) die Oxydation von Jodion zu Jod verhindert wird. Während in diesem Falle die Reduktion von Ferrisalzen ausbleibt, ermöglicht Komplexbildung in anderen Fällen eine Stabilisierung der Ferroform. Bekannt ist die leichte Oxydierbarkeit und demnach die Luftempfindlichkeit von Eisen(II)-salzen im festen Zustande sowie in Lösung. Das komplexe Ferroammonsulfat, das sog. MOHRsche Salz $[Fe(H_2O)_6(SO_4)_2](NH_4)_2$, ist insbesonders in schwefelsaurer Lösung luftbeständig und kann daher als Urtitersubstanz für die Titration mit Kaliumpermanganat dienen.

Von praktischer Bedeutung ist die Behebung der großen Luftempfindlichkeit von Eisen(II)-Salzen bei Anwesenheit von Fluoriden. Bekanntlich wird ein Ferroeisengehalt in Gesteinen nach deren Aufschluß mit Flußsäure durch Titration mit Kaliumpermanganat bestimmt, bzw. durch die Berlinerblaureaktion nachgewiesen. Hierbei bedingt die große Luftempfindlichkeit von Eisen(II)-salzen bei Gegenwart von Fluoriden erhebliche Fehler, was offenbar mit der leichten Bildung von $H_3[FeF_6]$ zusammenhängt. Diese Fehler können nach O. L. BARNEBEY[4]) durch Zusatz von Borsäure, die Fluorionen unter Bildung komplexer Borfluorverbindungen abfängt, vollständig behoben werden[5]); bei Gegenwart von Fluoriden und überschüssiger Borsäure sind Ferrosalze durchaus luftbeständig und bietet der Nachweis bzw. die Titration mit Kaliumpermanganat dann keinerlei Schwierigkeiten.

Weitaus am häufigsten tritt uns die Maskierung von Reaktionen bei der Hemmung oder vollständigen Verhinderung von Fällungen entgegen; längst bekannt ist das Ausbleiben der Fällungen von Metallen als Oxydhydrate, Carbonate und Phosphate, insbesonders jener der III. Gruppe bei Anwesenheit nicht flüchtiger organischer Verbindungen, vornehmlich von Oxysäuren und höheren Alkoholen, wie Seignettesalz und Citraten, Glycerin, Mannit usw.

---

[1]) C. r. 127, 59. 1898. Chem. Ztrblt. 1898 II 504.

[2]) Pharm. Weekbl. 148, 996. 1911; Ch. Ztg. 35, 1300. 1911.

[3]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 36, 164. 1903.

[4]) J. Am. chem. Soc. 37, 1481. 1915. Chem. Ztrblt. 1915 II 632.

[5]) An dieser Stelle sei erwähnt, daß ein Verlust von SiO_2 bei der Auflösung von SiO_2-haltigem CaF_2 in Säuren infolge Bildung von flüchtigem SiF_4 verhindert werden kann, wenn als Lösungsmittel eine Mischung von $HClO_4$ und $B(OH)_3$ verwendet wird, weil dann primär entstehendes HF durch die Borsäure als komplexes Borfluorid abgefangen wird. (W. T. SCHRENK und W. H. ODE, Chem. Ztrblt. 1930 I 1832.)

Nach Versuchen von L. J. CURTMANN und H. DUBIN[1]) entsteht in 50 cm³ einer 50 mg Weinsäure enthaltenden Lösung auf Zusatz von Ammoniak erst dann eine Fällung, wenn 20 mg Aluminium, 55 mg Eisen oder 70 mg Chrom zugegen sind; bei Anwesenheit von 50 mg Citronensäure in 50 cm³ einer aluminium-, eisen- oder chromhaltigen Lösung beginnt auf Zusatz von Ammoniak eine Ausscheidung von Oxydhydrat erst bei 40 mg Aluminium, 70 mg Eisen und 90 mg Chrom. Es ist demnach Citronensäure ein besseres Maskierungsmittel für die Verhinderung der oxydischen Fällung der genannten Elemente als die Weinsäure, was sich auch darin zeigt, daß die Fällung des Aluminiums durch Natriumphosphat wohl durch Citronensäure, nicht aber durch Weinsäure verhindert wird.

Als Beispiel für eine auch äußerlich leicht wahrnehmbare Komplexbildung, die zur teilweisen Verhinderung von Fällungen führt, sei noch das Verhalten von Chromsalzen angeführt. Bekanntlich liegt in den violetten Chrom(III)-salzen das Hexaquokation $[Cr(OH_2)_6]^{\cdots}$ vor, welches beim Erhitzen nicht beständig ist, sondern Säurereste an Stelle der Wassermoleküle in das Kation eintreten läßt, wobei die Farbe der Lösung nach grün umschlägt; bei Anwesenheit von Sulfaten kommt es dadurch zur Bildung von Sulfatchromiionen, die nicht ionogene und demnach durch Bariumchlorid oder Benzidin nicht fällbare Sulfatgruppen enthalten. Die Bestimmung der Schwefelsäure kann dann in der normalen Weise nicht durchgeführt werden, sondern erst nach Entfernung des Chroms durch Fällung als Hydroxyd oder nach einer später zu beschreibenden Komplexbindung des Chroms als Acetat.

Auch die dem Chrom in vielen Eigenschaften ähnlichen Elemente Eisen und Aluminium neigen zur Bildung von Metallschwefelsäuren, wenngleich nicht in demselben Ausmaß wie das Chrom; immerhin macht die Gegenwart von Ferrisalzen bei der Schwefelsäurebestimmung eine vorhergehende Abscheidung oder Reduktion des Eisens erforderlich, um einwandfreie Schwefelsäurewerte zu erhalten, und die Bildung einer Eisen-Schwefelsäure zeigt sich deutlich darin, daß der Nachweis von SO_4''-Ion bei Anwesenheit von Ferrisalzen wesentlich unempfindlicher ist als bei deren Abwesenheit.

Nach F. L. HAHN[2]) verhalten sich die Mengen an Sulfat, die sich unter sonst gleichen Bedingungen bei An- und Abwesenheit von 0,4—0,8 g Eisenoxyd nachweisen lassen, wie 1:5; erst eine Reduktion mittels

[1]) J. Am. chem. Soc. 34, 1485. 1912. Chem. Ztrblt. 1913 I 327.
[2]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 1733. 1923.

Hydrazin oder Hydroxylamin zu Eisen(II)-verbindungen, die zur Bildung einer Eisen-schwefelsäure unvermögend sind, stellt die ursprüngliche Empfindlichkeit wieder her.

Charakteristisch für das Chrom ist auch die Bildung von Komplexsalzen mit Essigsäure und Acetaten, denen offenbar sehr beständige, mehrkernige Verbindungen zugrunde liegen; solche Verbindungen entstehen bereits beim Aufkochen von Chromsalzlösungen mit Alkaliacetaten. Zum Unterschied von Eisen(III)- und Aluminiumsalzlösungen, die unter den gleichen Bedingungen Oxydhydrate, bzw. basische Salze ausfallen lassen, bleiben, wie B. Reinitzer[1]) festgestellt hat, Chromsalzlösungen völlig klar und liefern auch auf Zusatz von Alkaliphosphaten keine Fällung. G. v. Knorre[2]) hat diese Tatsache benutzt, um in den grünen Chromsulfatlösungen die kationisch maskierten Sulfatgruppen freizulegen und durch Benzidin als Benzidinsulfat zur quantitativen Abscheidung zu bringen; auch die Sulfatfällung mittels Bariumchlorid aus grünen Chromisalzlösungen wird nach Aufkochen mit Natriumacetat quantitativ. Nach B. Reinitzer und P. Conrath[3]) zeigt sich die Maskierung des Chroms durch Acetate auch sehr deutlich im Verhalten gegenüber Kaliumchromat. Bekanntlich liefern Chromisalze beim Erhitzen mit Chromaten einen braunen Niederschlag von Chromichromat; die Fällung von Chromichromat wird nun vollständig verhindert, wenn man die Chromisalzlösung vorerst mit Natriumacetat aufkocht, denn die derart gebildete Chromessigsäure ist gegen Chromat gänzlich passiv.

Auch gewisse, sonst durch Kaliumpermanganat sehr leicht oxydierbare Stoffe können gegenüber diesem starken Oxydationsmittel geschützt werden, wenn man sie in Komplexverbindungen einbaut; so ist Natriumsulfit durch Kaliumpermanganat momentan zu Natriumsulfat oxydierbar, aber in Gegenwart eines Überschusses von Mercurisalzen bei Zimmertemperatur und bei gelinder Erwärmung lange beständig, weil dann nicht mehr SO_3''-Ionen, sondern die Ionen des stabilen Natriumsulfitomercuriates $Na_2[Hg(SO_3)_2]$ vorliegen. Sogar die Oxalsäure, die Urtitersubstanz für Kaliumpermanganat, ist in schwefelsaurer Lösung selbst

[1]) Monatsh. Ch. 3, 249. 1882. Bemerkenswert ist, daß bei Anwesenheit von Cr-Salzen auch die hydroxydische Abscheidung von Fe(III)- und Al-Salzen durch Alkaliacetate teilweise verhindert wird (Reinitzer l. c.). Ob es sich hierbei um Schutzkolloidwirkung des Chromacetates handelt, oder um einen teilweisen Einbau von Fe- bzw. Al-Atomen in das Molekül des komplexen Chromacetates, sei dahingestellt. Für die letztere Annahme spricht die Existenz von komplexen Eisen-Chrom-Acetaten. (R. Weinland und E. Gussmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 3881. 1909.)

[2]) Z. anal. Ch. 49, 478. 1910. [3]) Z. anal. Ch. 68, 81. 1926.

bei Erwärmung gegen Kaliumpermanganat weitgehend beständig, wenn größere Mengen Molybdänsäure zugegen sind[1]). Hier sind es offenbar die von ROSENHEIM[2]) sowie die von WEINLAND[3]) beschriebenen Molybdänoxalsäuren $MoO_3 \cdot C_2H_2O_4$ bzw. $2MoO_3 \cdot C_2H_2O_4$, welche die Maskierung der Oxalsäure gegenüber Kaliumpermanganat herbeiführen. Ein Verbrauch von Kaliumpermanganat zur Oxydation von Oxalsäure kann nur gemäß der in dem Gleichgewichte

$$[MoO_3 \cdot C_2H_2O_3] \rightleftharpoons MoO_3 + C_2H_2O_4$$

vorhandenen Menge an freier Oxalsäure erfolgen; dieselbe wird aber um so kleiner sein müssen, je mehr Molybdänsäure zugegen ist, da diese nach dem Massenwirkungsgesetz die Gleichgewichtslage nach der Seite der nicht oxydablen Molybdänoxalsäure verschiebt. In der Tat wird Oxalsäure durch die Gegenwart der 5—10fachen Menge Molybdat gegenüber Kaliumpermanganat dermaßen stabilisiert, daß diese Reaktion, die sonst — bei Abwesenheit oxydierbarer Körper — für Oxalsäure eindeutig ist, versagt.

Der Bildung der gleichen Molybdänoxalsäure ist es auch zuzuschreiben, daß der bekannte, empfindliche Nachweis der Phosphorsäure mittels Ammonmolybdat nicht zum Ziele führt, wenn gleichzeitig große Mengen Oxalsäure zugegen sind[4]). In diesem Falle wird das zugesetzte Molybdat als Molybdänoxalsäure abgefangen und es kommt so lange nicht zur Bildung eines gelben Niederschlages von $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$, als bis sich die gesamte Oxalsäure mit der Molybdänsäure verbunden hat; erst ein weiterer Überschuß an Molybdat kann Phosphorsäure anzeigen. Auf diesem Verhalten beruht auch die leichte Löslichkeit von Ammon- oder Kaliumphosphormolybdat in warmer, verdünnter Oxalsäure, die in Hinblick auf die Beständigkeit der genannten Verbindungen gegenüber starken Mineralsäuren beachtenswert ist.

Eine teilweise oder eine völlige Verhinderung der Fällung von Ammoniumphosphormolybdat kann übrigens auch durch Maskierung des Phosphations erfolgen; diesbezüglich sei auf Untersuchungen von L. J. COHEN[5]), sowie von F. OBERHAUSER[6]) verwiesen.

[1]) F. FEIGL, Z. anal. Ch. 74, 391. 1928.
[2]) Z. anorg. Ch. 4, 352. 1893, ferner 34, 427. 1905.
[3]) Z. anorg. Ch. 108, 248. 1919.
[4]) F. FEIGL, Z. anal. Ch. 74, 389. 1928.
[5]) J. Am. chem. Soc. 29, 1194. 1907; Chem. Ztrblt. 1907 I 1310.
[6]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 38. 1927.

Allgemein bekannt ist, daß metallisches Antimon von Salpetersäure nur zu einem geringen Teil in Lösung gebracht, vornehmlich aber zu Antimonpentoxyd oxydiert wird, während bei Gegenwart von Weinsäure und anderen organischen Oxysäuren klare Lösungen erhalten werden, in denen komplexe Antimon(III)- und Antimon(V)-verbindungen vorliegen. Auch Zinn läßt sich bei niederen Temperaturen durch Salpetersäure in Lösung bringen, wenn Wein- oder Zitronensäure anwesend ist; allerdings ist diese Lösung nicht stabil, sondern es erfolgt bei der Erwärmung eine vollständige Abscheidung des Zinns als Zinnsäure. Bemerkenswert ist nun eine Feststellung von A. Czerwek[1]), wonach sich Zinn bei Gegenwart von Antimon ganz anders verhält. Behandelt man nämlich eine Legierung oder eine Mischung von Antimon und Zinn mit Salpetersäure und Weinsäure bei 40—50°, so erhält man in kürzester Zeit eine vollkommen klare Lösung, die bis zum Kochen erhitzt werden kann, ohne daß eine Abscheidung von Zinnsäure erfolgt. Mit Recht bezeichnet Czerwek diesen Vorgang als „induziertes Lösen"; vermutlich ist diese abnormale Löslichkeit auf Bildung einer Komplexverbindung zwischen Antimon, Zinn und Weinsäure oder auf eine Schutzkolloidwirkung der Antimonweinsäureverbindung gegenüber der ansonsten aggregierenden Zinnsäure zurückzuführen. Es sei noch bemerkt, daß man aus solcherart erzeugten klaren Lösungen das Zinn als Phosphat fällen und dadurch vom Antimon trennen kann.

Die Verhinderung charakteristischer Reaktionen von Metallsäuren als Folge einer Komplexbildung ist eine oft anzutreffende Erscheinung. Wir sind ihr bereits bei der Störung bestimmter Reaktionen der Phosphor- und Oxalsäure begegnet, die sich auf die Bildung der Molybdänoxalsäure hat zurückführen lassen. Die leichte Entstehung und die Beständigkeit der Molybdänoxalsäure ist die Ursache für das Ausbleiben bzw. für die Verzögerung auch anderer Reaktionen, die normalerweise der Molybdänsäure zukommen[2]). So tritt der empfindliche Nachweis von Molybdaten mittels Diphenylcarbazid nach E. Lecocq[3]), der auf Bildung einer Rotviolettfärbung bzw. eines gleichgefärbten Niederschlages beruht, nicht ein, wenn Oxalsäure zugegen ist und das Verhältnis $MoO_3 : C_2H_2O_4 = 1:1$ erreicht oder überschritten wird. Die empfindlichen Farbreaktionen auf Molybdate mit Alkalirhodaniden[4]), Brenzkatechin, Pyrogalloll,

[1]) Z. anal. Ch. **45**, 505. 1906.
[2]) Vgl. F. Feigl, Z. anal. Ch. **74**, 390. 1928.
[3]) Chem. Ztrblt. 1904 I 836.
[4]) W. Ellram, Ch. Ztg. 20. Rep. 153. 1896.

Gerbsäure[1]) und Phenylhydrazin[2]) werden durch die Anwesenheit von Oxalsäure verhindert, desgleichen erfolgen in sauren Molybdatlösungen auf Zusatz von Kaliumferrocyanid, Hexamethylentetramin oder aromatischen Aminen keine Fällungen, wenn überschüssige Oxalsäure zugegen ist.

Die Verhinderung von Fällungsreaktionen durch den gleichen Komplexbildner wird um so vollständiger sein, je größer das Löslichkeitsprodukt der abzuscheidenden Verbindung ist und ein je größerer Überschuß des Komplexbildners zur Verwendung gelangt; da nun der Menge des zugesetzten Maskierungsmittels durch dessen Löslichkeit eine Grenze gesetzt ist, so wird wohl stets der Unterschied in den Ionenprodukten der zu maskierenden und der durch Maskierung entstandenen Verbindung ausschlaggebend für die Verhinderung einer Niederschlagsbildung sein. Darauf ist zurückzuführen, daß sulfidische Fällungen, bei denen in der Regel Bodenkörper mit kleinen Löslichkeitsprodukten entstehen, weitaus seltner zu verhindern sind als andere Fällungs- oder Farbenreaktionen. Beispielsweise ist die Abscheidung des Eisens als Oxydhydrat durch Zusatz organischer, nicht flüchtiger Oxydverbindungen leicht und vollständig zu verhindern, nicht aber die Fällung als Eisensulfid.

Es gibt aber auch Maskierungsmittel gegenüber sulfidischen Fällungen. Bekannt ist, daß aus neutralen oder ammoniakalischen Kupfersalzlösungen nach Entfärbung mit Kaliumcyanid durch Ammonsulfid kein Sulfid ausfällt, und daß frisch gefälltes Kupfersulfid in Kaliumcyanid restlos löslich ist. Hier ist die Bildung von $K_2[Cu_2(CN)_4]$ Ursache der Maskierung und der Löslichkeit des Kupfersulfides. Viel weniger beständig ist die analoge Cyanverbindung des Cadmiums, das lösliche $K_2[Cd(CN)_4]$ und deshalb fällt aus cyankalischen Cadmiumsalzlösungen durch Alkalisulfid sämtliches Cadmium als Sulfid. Die Unterschiede in der Festigkeit der Kupfer- und Cadmium-Cyan-Komplexe zeigt sich ferner in dem verschiedenen Verhalten gegenüber Formalin (vgl. S. 160). Auch die sulfidische Fällung von Nickelsalzen wird durch Kaliumcyanid infolge Bildung von $K_2[Ni(CN)_4]$ verhindert, während die Cyanverbindungen von Zink und Mangan mit Ammonsulfid die betreffenden Metallsulfide liefern.

In der Komplexverbindung zwischen Wolframsäure und Weinsäure ist nicht nur die Abscheidung des Wolframsäureanhydrids, sondern auch

[1]) J. Stahl, Ber. Dtsch. chem. Ges. 25, 1600. 1892.

[2]) L. Spiegel und Th. Maass, Ber. Dtsch. chem. Ges. 36, 512. 1903.

die des Wolframsulfides verhindert, was die Möglichkeit zu einer bequemen Molybdän-Wolfram-Trennung schafft. Auch die Fällung von Wolframsäure aus Wolframaten kann durch Zusatz von Phosphorsäure infolge Bildung der komplexen Wolfram-Phosphorsäure verhindert werden.

Die starke Tendenz des 4-wertigen Zinns zur Bildung von Komplexverbindungen zeigt sich darin, daß sich die Fällung des Zinns als Stannisulfid verhindern läßt, wenn große Mengen Oxal-, Phosphor- oder Flußsäure[1]) zugegen sind, womit auch im Einklang steht, daß gefälltes Stannisulfid sich in diesen Säuren glatt löst. Wird jedoch zu einer durch Flußsäure gegen Schwefelwasserstoff maskierten Zinn(IV)-salzlösung Borsäure hinzugefügt, so fällt Stannisulfid quantitativ aus, indem durch Bildung des komplexen Ions $[BF_4]'$ das fällbare Zinnion aus dem weniger stabilen $[SnF_6]''$-Ion freigemacht wird[2]).

Die ausgezeichnete Methode einer Antimon-Zinn-Trennung nach G. Vortmann und A. Metzel[3]) beruht auf der Maskierung der sulfidischen Zinnfällung und der Unbeeinflußbarkeit der Antimontrisulfidbildung in phosphorsaurer Lösung. Vermutlich dürfte auch die sulfidische Fällung des dem Zinn sehr ähnlichen Germaniums durch die Gegenwart der oben angeführten komplexbildenden Säuren zu verhindern sein. Für die Flußsäure hat dies J. H. Müller[4]) jedenfalls nachgewiesen, indem er zeigte, daß sich nach Verhinderung der Germaniumsulfidfällung durch Flußsäure noch 0,01 % Arsen in Germaniumpräparaten bestimmen lassen.

Schließlich läßt sich sogar die Fällung des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff als Sulfid verhindern, wenn in saurer Lösung Jodionen in größerer Menge zugegen sind, indem dadurch das Mercuriion in das komplexe $[HgJ_4]''$-Ion übergeführt wird. Da Quecksilbersulfid mit dem Löslichkeitsprodukt $= 4 \cdot 10^{-51} - 2 \cdot 10^{-49}$ das unlöslichste aller Metallsulfide ist, so zeigt dieses Beispiel, daß der Verhinderung von Fällungsreaktionen keine Grenze gesetzt ist, sondern daß es lediglich darauf ankommt, das geeignete Maskierungsmittel zu finden.

Die Kenntnis eines bestimmten Maskierungsmittels bietet aber nicht immer eine völlige Gewähr für den tatsächlichen Eintritt der Maskierung; dieselbe hängt vielmehr auch von jeweils anwesenden Begleitstoffen ab. So bleiben Eisen(III)-salze auf Zusatz von Seignettesalz, Ammoniak

---

[1]) M. Cay, J. Am. chem. Soc. 31, 373. 1909. Vgl. Z. anal. Ch. 51, 680. 1912.

[2]) H. N. Furman, Ind. eng. Chem. 15, 1071. 1923. Chem. Ztrblt. 1924 I 76.

[3]) Z. anal. Ch. 44, 525. 1905.

[4]) J. Am. chem. Soc. 43, 2549. 1921. Chem. Ztrblt. 1922 II 848.

und Dimethylglyoxim unverändert und Kobaltsalze liefern unter diesen Bedingungen lösliche Komplexverbindungen. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kobalt- und Eisen(III)-salzen bildet sich aber, worauf G. A. WEELDENBURG[1]) hingewiesen hat, ein rotbrauner eisen- und kobalthaltiger Niederschlag. Eine ähnliche Erscheinung, die ebenso wie die vorstehend erwähnte mit den sog. „induzierten Fällungen" (vgl. S. 59ff) im Zusammenhange steht, haben A. BRUCKL und W. MAXYMOVICZ[2]) bei der Einwirkung von Ammoniak auf eine tellur- und sulfosalicylsäurehaltige Bleilösung beobachtet; es fällt hierbei ein blei- und tellurhaltiger Niederschlag aus, obwohl tellurfreie Lösungen klar bleiben und Tellur für sich allein durch überschüssiges Ammoniak in Lösung gehalten wird. Die Möglichkeit einer Beeinträchtigung von Maskierungsmittel durch Begleitstoffe ist deshalb bei einer analytischen Auswertung von Maskierungen stets zu berücksichtigen.

5. Die Erhöhung der Reaktionsfähigkeit von Verbindungen und deren analytische Auswertung.

Die im vorgehenden Abschnitt besprochenen Beispiele für analytisch bemerkenswerte Reaktionshemmungen waren stets auf eine gemeinsame Ursache zurückzuführen: Auf die Verkleinerung der Konzentration einer Ionen- oder Molekülart durch deren Zusammentritt zu einer Komplexverbindung. Von nicht geringerer analytischer Bedeutung sind die allerdings selteneren Fälle, in denen die Reaktionsfähigkeit einer Verbindung erhöht wird; solchen Aktivierungen können verschiedene Ursachen zugrunde liegen, doch lassen sie fast stets eine koordinationschemische Erklärung zu.

So ist die Fällung von Stannisulfid nicht nur durch Oxalsäure-, Phosphor- oder Flußsäure zu verhindern, sondern auch gefälltes Stannisulfid ist in den genannten Säuren leicht löslich. Das den drei Säuren gemeinsame Wasserstoffion kann nur soviel Zinnsulfid in Lösung bringen, als der Gleichgewichtslage der reversiblen Reaktion

$$SnS_2 + 4H^{\cdot} \rightleftharpoons Sn^{::} + 2H_2S \qquad (1)$$

entspricht; gemäß der quantitativen Fällbarkeit des Zinnsulfids in saurer Lösung liegt dieses Gleichgewicht weitgehend auf der linken Seite. Es wird aber dauernd gestört, wenn Oxalat-, Phosphat- oder Fluorionen

[1]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 43, 465. 1924; Chem. Ztrblt. 1924 II 513.
[2]) Z. anal. Ch. 68, 16. 1926.

zugegen sind, da diese das Stanniion durch Komplexbildung, z. B. Fluoride nach:

$$Sn^{::} + 6F' \rightleftharpoons [SnF_6]'' \qquad (2)$$

zum Verschwinden bringen, was so lange eine Nachlieferung von Stanniionen nach (1) nötig macht, bis alles Stannisulfid verschwunden ist.

Die anormale Löslichkeit des Zinnsulfides in Säuren bei Gegenwart von Komplexbildnern ist ein Beispiel dafür, daß die Reaktionsfähigkeit eines Stoffes durch Bildung einer Komplexverbindung in einer bestimmten Richtung erhöht werden kann. Wir haben dann eine der Reaktionsmaskierung inverse Erscheinung vor uns. Solche anormale Löslichkeiten sind stets in einer durch Komplexbildung bewirkten Störung der Gleichgewichtslage begründet. Von welcher analytischen Bedeutung das ist, möge folgendes Beispiel zeigen:

Calciumfluorid ist bekanntlich in Wasser wie auch in verdünnten Säuren schwer löslich, da die Gleichgewichtslage der Reaktionen

$$CaF_2\ (\text{fest}) \rightleftharpoons CaF_2\ (\text{gelöst}) \qquad (1)$$

$$CaF_2\ (\text{gelöst}) \rightleftharpoons Ca^{••} + 2F' \qquad (2)$$

vornehmlich auf der linken Seite liegt und durch zugesetzte Wasserstoffionen nicht wesentlich verschoben wird. Der Grund liegt darin, daß das Gleichgewicht der starken Flußsäure weitgehend auf der Seite der freien Fluorionen liegt ($HF \rightleftharpoons H^{•} + F'$) und daher auch keine Verschiebung des durch Gleichung (1) und (2) angedeuteten Gleichgewichtes herbeiführen kann. Wohl aber können wir eine Störung der Gleichgewichtslage herbeiführen, wenn wir die Fluorionen zum Verschwinden bringen, was sehr leicht möglich ist, da Fluor erfahrungsgemäß vielfach in Komplexverbindungen eingeht. In der Tat löst sich Calciumfluorid bei gelindem Erwärmen außerordentlich leicht in verdünnter Säure, wenn Aluminium-, Ferri-, Beryllium- oder Zirkonsalze zugegen sind[1]), da sich unter diesen Bedingungen die betreffenden Metallfluorwasserstoffsäuren mit den Ionen $[AlF_6]'''$, $[FeF_6]'''$, $[BeF_4]''$ oder $[ZrF_6]''$ bilden; auch Borsäure begünstigt die Lösung des Calciumfluorids infolge Entstehung von komplexen Borfluorsäuren. Löst man beispielsweise Calciumfluorid in verdünnter Säure bei Gegenwart von Berylliumsalzen, so kann man nach Abstumpfen der freien Mineralsäure durch Acetate das gesamte Calcium als Oxalat fällen und bestimmen.

[1]) Nach Untersuchungen von Frl. G. Hirsch; vgl. auch F. Feigl, Z. angew. Ch. 42, 212. 1929.

Die leichte Bildung und die Beständigkeit des komplexen $[ZrF_6]''$-Ions bietet die Möglichkeit eines sehr empfindlichen Fluornachweises (vgl. S. 261) sowie einer maßanalytischen Fluorbestimmung nach J. H. DE BOERS[1]), indem in saurer Lösung das tiefrote Zirkonalizarinat sich mit festen und gelösten Fluoriden zu farblosem $(ZrF_6)''$-Ion und freiem Alizarin umsetzt, was durch den Farbwechsel rot nach gelb (Farbe des freien Alizarins) angezeigt wird.

Ein Modellbeispiel für eine andere Art der Erhöhung der Reaktionsfähigkeit durch Komplexbildung bietet die Einwirkung von Jod auf Silbersaccharin, das in verschiedenen organischen Lösungsmitteln suspendiert ist, worüber F. FEIGL und Mitarbeiter Versuche angestellt haben[2]).

Bekanntlich ist Jod in organischen Lösungsmitteln teils mit brauner, teils mit violetter Farbe löslich. In den braunen Lösungen besitzt das Jod gegenüber darin suspendiertem Silbersaccharin eine größere Reaktionsfähigkeit als in den violetten Lösungen, was sich darin zeigt, daß unter vergleichbaren Bedingungen in der braunen Lösung (z. B. in Äther) aus Silbersaccharin nahezu quantitativ Silberjodid entsteht, während in violetter Lösung, z. B. in Schwefelkohlenstoff, das Ausmaß der Silberjodidbildung nur wenige Prozente beträgt. Durch Zusatz kleiner Mengen solcher Stoffe, welche violette Jodlösungen braun färben (z. B. Benzilsulfid), können diese zu einer weitgehenden Bildung von Silberjodid aus Silbersaccharin befähigt werden. Diese Reaktionserhöhung des Jods ist offenbar darauf zurückzuführen, daß in den braunen Jodlösungen Molekülbindungen zwischen Jod und Lösungsmittelmolekülen (sog. Solvate) bzw. mit Molekülen des zugesetzten Aktivators vorliegen; in diesen Komplexverbindungen befindet sich das Jod in einem reaktionsfähigeren Zustand.

Eine in ihrem Mechanismus analoge Aktivierung des Jods besteht allem Anscheine nach auch bei der Umsetzung zwischen Jod und Natriumazid (NaN_3). Diese erfolgt bei Zimmertemperatur nur mit unmeßbar kleiner Geschwindigkeit, so daß ein Gemenge von Natriumazid und Jod (als $KJ \cdot J_2$) ohne jedwede Einwirkung völlig beständig ist. Wie F. RASCHIG[3]) gefunden hat, wird aber durch Zusatz von Alkalithiosulfaten- und Sulfiden eine stürmische Umsetzung ausgelöst, die gemäß

---

[1]) Rec. Trav. chim. 44, 1071. 1925, und Z. anorg. Ch. 152, 213. 1926.

[2]) F. FEIGL und E. CHARGAFF, Monatsh. Ch. 49, 417. 1928. — F. FEIGL und A. BONDI, Monatsh. Ch. 53/54, 508. 1929.

[3]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 48, 2088. 1915.

$$2NaN_3 + J_2 = 2NaJ + 3N_2$$

unter Jodverbrauch und Stickstoffentwicklung verläuft. Dieser Umstand bietet die Möglichkeit, ganz geringe Mengen der oben genannten Verbindungen, sowie Rhodanide und unlösliche Sulfide nachzuweisen, worauf im praktischen Teil näher eingegangen wird.

Eine plausible Erklärung für die Katalyse der Jodazidreaktion durch schwefelhaltige Verbindungen kann in der naheliegenden Annahme gefunden werden, daß an Schwefel koordiniertes Jod mit Natriumazid reagiert, nicht aber das freie, an Kaliumjodid oder andere Verbindungen addierte Jod. Demnach ist die Induktion der Jodazidreaktion eine spezifische Wirkung von Schwefelatomen, die zu einer bestimmten Koordination von Jod befähigt sind. In der Tat sind auch nur solche schwefelhaltige Verbindungen imstande, in Jodazidlösungen eine Stickstoffentwicklung hervorzurufen, welche SH, SMe (Me = Metalläquivalent), CS, C—S—C oder —S—S-gruppen enthalten, während Sulfosäuren, Sulfone, Sulfoxyde und Sulfinsäuren auf Jodazidlösung ohne Einfluß sind[1]). Dieser Befund ermöglicht bei organischen Verbindungen die Feststellung bestimmter Schwefelbindungen und kann demnach mitunter für Konstitutionsaufklärungen gute Dienste leisten. Der Umstand, daß auch feste Metallsulfide die Jodazidreaktion induzieren, darunter die Sulfide des Quecksilbers und Arsens, die sich durch eine besondere Unlöslichkeit (bzw. sehr kleines Löslichkeitsprodukt) auszeichnen, spricht für die Wirksamkeit der Schwefel-Jod-Koordination; eine solche ist natürlich nicht nur an gelösten Sulfidmolekülen möglich, sondern auch an Schwefelatomen- bzw. Ionen der freien Sulfidober-

[1]) Nach Untersuchungen von Herrn R. SCHACHERL ist das Ausmaß der Stickstoffentwicklung aus Jodazidlösungen durch organische Verbindungen mit den oben angeführten reaktionsfähigen Schwefelbindungen sehr verschieden. Bei den schwach reagierenden Typen R—S—R, R—S—S—R, RSCN und R—NCS kommt wahrscheinlich nicht eine Koordination von Jod, sondern eine Zersetzung von Jodazid, JN_3 (das in geringer Menge auch in KJ_3—NaN_3-Lösungen enthalten ist), zur Geltung. In Übereinstimmung mit dieser Annahme steht die Beeinflussung der Stickstoffentwicklung durch Jodionzusatz. Nach der Gleichung $JN_3 + J' \rightleftharpoons J_2 + N_3'$ setzen Jodionen die Konzentration des Jodazides herab; bei allen schwach reagierenden Verbindungstypen kann nun durch Jodidzusatz die Stickstoffentwicklung noch weiter vermindert werden, während bei stark reagierenden Verbindungen Jodidzusatz ohne wesentlichen Einfluß ist. Bemerkenswert ist noch, daß Thioäther, deren Schwefelatome durch benachbarte Doppelbindungen in ihrer Koordinationsfähigkeit geschwächt sind, auch ohne Jodidzusatz die Jodazidreaktion entweder überhaupt nicht, oder nur in sehr geringem Ausmaße zeigen. Auch dies verweist darauf, daß für die Jodazidreaktion die Koordinationsfähigkeit des Schwefels von Belang ist.

fläche. In der Tat erfolgt die Auslösung der Acidreaktion auch schon beim Aufbringen eines Tropfens einer Jodazidlösung auf Flächen von Sulfidkristallen, wobei sich beim Zinksulfid je nach der Kristallfläche bemerkenswerte Unterschiede ergeben haben[1]), die offenbar mit der Gitterkonfiguration im Zusammenhang stehen.

Ein sehr sinnfälliges Beispiel für die Erhöhung der Reaktionsfähigkeit durch Komplexbildung stellt die von K. A. Hofmann[2]) entdeckte Aktivierung von Chloratlösung durch Osmiumtetroxyd dar. Bekanntlich besitzen Alkalichlorate in neutraler oder schwach saurer Lösung nur ein geringes Oxydationsvermögen; bei Gegenwart von Osmiumtetroxyd wird aber der Chloratsauerstoff unter gleichzeitiger Chloridbildung auf zahlreiche oxydable anorganische und organische Verbindungen übertragen. Diese Erhöhung der Reaktionsfähigkeit von Chloraten beruht zweifellos auf der Bildung einer löslichen Verbindung zwischen Chlorat und Osmiumtetroxyd, denn K. A. Hofmann, O. Ehrhart und O. Schneider[3]) konnten zeigen, daß nicht nur die Löslichkeit von Kaliumchlorat in neutralen Osmiumtetroxydlösungen erhöht wird, sondern daß auch das Oxydationspotential einer Chlorat-Osmiumtetroxydmischung höher ist als das Potential der Summe der Komponenten. Die Aktivierung von Chloraten durch Osmiumtetroxyd ermöglicht daher den Nachweis minimaler Mengen von Osmium (vgl. S. 188).

Ein gleichfalls analytisch auswertbares Beispiel dafür, daß in Komplexverbindungen ein Neutralteil infolge seiner koordinativen Bindung eine erhöhte Reaktionsfähigkeit erwerben kann, liefert das Molybdän in der bekannten Heteropolysäure $H_7[P(M_2O_7)_6]$. Angesäuerte Molybdatverbindungen machen bekanntlich nur in geringem Maße aus Kaliumjodid Jod frei, ebenso oxydieren sie Phenylhydrazinchlorhydrat oder Kaliumferrocyanid und verwandeln Anilin in Anilinschwarz nur unvollständig und sehr langsam, wobei stets neben den betreffenden Oxydationsprodukten das sog. Molybdänblau als Reduktionsprodukt der Molybdänsäure entsteht; das Fortschreiten des Oxydations- bzw. des Reduktionsprozesses läßt sich an der Farbvertiefung des gebildeten Molybdänblaus bzw., falls auch das Oxydationsprodukt farbig ist, an der Farbänderung der Versuchslösung leicht verfolgen. Bei Anwendung der vorstehend angegebenen Reduktionsmittel verläuft die Bildung von Molybdänblau nur sehr langsam, fügt man aber eine Spur Phosphorsäure

1) F. Feigl und H. Leitmeier, Tschermak Mitt. **40**, 20. 1929.
2) Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 3329. 1912.
3) Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 1658. 1913.

hinzu, (wodurch sich die oben genannte Heteropolysäure bildet), so geht sie schnell vor sich, und verwendet man eine der Molybdatmenge äquivalente Menge Phosphormolybdänsäure, so erreicht man das Optimum der Umfärbung, demnach das Ende des Umsatzes nahezu momentan. Eine Beschleunigung der Molybdänblaureaktion erfolgt aber nicht nur in mineralsaurer Lösung und nicht nur mit der freien Phosphormolybdänsäure. Auch das Ammonphosphormolybdat, der bekannte eigelbe Niederschlag, der bei der Fällung von Phosphaten in saurer Lösung durch Ammonmolybdat entsteht, läßt sich unter geeigneten Bedingungen reduzieren und bei Anwendung von Benzidinchlorhydrat in schwach saurer Lösung kommt es zur gleichzeitigen Bildung von Molybdänblau und einem tiefblauen Oxydationsprodukt des Benzidins, worauf sich ein außerordentlich empfindlicher Nachweis der Phosphorsäure auch bei Gegenwart von Arsensäure gründen läßt (vgl. S. 308). Die leichte Reduzierbarkeit des Molybdäns in komplexen Phosphormolybdaten durch Benzidin ist deshalb besonders bemerkenswert, weil diese Verbindung, bei Abwesenheit von Phosphaten mit normalen Molybdaten oder mit freier Molybdänsäure zusammengebracht, auch nicht die geringste merkbare Reduktion bewirkt; hier tritt demnach die katalytische Wirkung als Folge einer koordinativen Bindung der Molybdäntrioxydmoleküle am eindrucksvollsten zutage.

Daß die leichtere Reduzierbarkeit des Molybdäns lediglich auf die Koordination des Molybdäntrioxyds zurückzuführen ist, zeigt sich auch darin, daß das Molybdän in der der Phosphorverbindung analogen Arsenmolybdänsäure $H_7[As(M_2O_7)_6]$ sowie in der Silicomolybdänsäure durch Benzidin leicht reduzierbar ist; in den genannten Heteropolysäuren liegen offenbar analoge Bindeverhältnisse in bezug auf die darin enthaltenen Molybdäntrioxydmoleküle trotz der Verschiedenheit der Zentralatome (P, As, Si) vor. Die Induktion der Molybdänsäurereaktion durch die Komplexbildung der MoO_3-Moleküle ermöglicht daher außer dem bereits früher erwähnten Phosphatnachweis auch einen Nachweis von Kieselsäure (vgl. S. 310), der so empfindlich ist, daß die Spuren Kieselsäure noch erkennbar sind, die durch mehrstündiges Stehen von destilliertem Wasser in Glasgefäßen oder durch 1 Minute langes Kochen von 10 cm^3 Wasser in einer Eprouvette aus dem Glase herausgelöst werden[1]).

Bei der Auslösung der Benzidin-Molybdatreaktion durch Phosphor- oder Kieselsäure, sowie bei der Aktivierung der Jodacidreaktion durch

[1]) F. Feigl und P. Krumholz, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1139. 1929.

Sulfide verhalten sich die genannten Säuren bzw. Sulfide wie Katalysatoren; wir weisen demnach bei der praktischen Anwendung dieser induzierten bzw. katalysierten Umsetzungen den Katalysator durch die katalysierte Reaktion nach und darauf beruht vor allem deren Empfindlichkeit und Spezifität. Die katalytische Wirkung selbst hängt, wie wir gesehen haben, aufs engste mit der koordinativen Bindung des Katalysators zusammen und die Vielfältigkeit von Komplexverbindungen läßt erwarten, daß ähnliche Erscheinungen noch auffindbar und neuer analytischer Auswertung zugänglich sein werden.

Weniger durchsichtig als die bisher angeführten Beispiele ist die interessante Katalyse eines Oxydationsvorganges durch Kupfersalze, welche F. L. Hahn und G. Leimbach[1]) zum spezifischen Nachweis des Kupfers verwendet haben. Es handelt sich hierbei um die Umsetzung zwischen Eisen(III)-salzen und Thiosulfaten, welche, wenn wir von Teilreaktionen absehen, nach dem Schema

$$2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2S_2O_3'' = 2Fe^{\cdot\cdot} + S_4O_6''$$

verläuft. Dabei tritt zunächst eine dunkelrotbraune Färbung (Ferrithiosulfat) auf, die im Verlaufe der Reduktion des Eisen(III)-salzes verschwindet. Auf diesen Vorgang haben nun Kupfersalze einen stark beschleunigenden Einfluß, so daß sich noch 0,0002 mg Kupfer durch die Abkürzung der Entfärbungszeit einer Eisen-Thiosulfatmischung nachweisen lassen (vgl. S. 147). In welcher Weise bei dieser Katalyse das Kupferion in Wirksamkeit tritt, ist noch unaufgeklärt; da aber die Beschleunigung der Eisenreduktion von der Kupferkonzentration abhängt, so ist es wahrscheinlich, daß das Kupfer auch hier unter Bildung eines Zwischenproduktes direkt in die Reaktion eintritt.

Ein sehr interessantes und lehrreiches Beispiel für die Anwendung katalytischer Eigenschaften verdanken wir G. Denigès[2]); er hat gezeigt, daß bei der Überführung von Alloxan in Oxaluramid und Dialursaure gemäß

$$2\,CO(NHCO)_2CO + NH_3 + H_2O = NH_2CO \cdot NHCO \cdot CO \cdot NH_2 + CO(NHCO)_2 \cdot CHOH + CO_2$$

die für sich allein nur unmeßbar langsam verläuft, Blausäure katalytisch wirkt. Da das gebildete Oxaluramid sich durch ein großes Kristallisationsvermögen auszeichnet, so lassen sich bei geeigneter Durchführungsart

[1]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 3070. 1922.
[2]) Mikrochemie 4, 149. 1926.

durch die Katalyse der Oxaluramidbildung Blausäure bzw. Cyanide noch in Spuren nachweisen.

Zu den Katalysenreaktionen dürfen wir wohl auch die Reduktionswirkung von an Platin und Palladium okkludiertem Wasserstoff zählen; derartiger Wasserstoff verhält sich so, als läge er in atomarer Form vor, indem er Chlor und Jod zu den entsprechenden Halogenionen, Sublimat zu Kalomel reduziert und elektronegativere Metalle aus ihren Salzen ausfällt. Sehr bemerkenswert und nach C. ZENGHELIS[1]) auch zum Nachweis von Wasserstoff verwendbar, ist das Verhalten dieses Gases zu einer warmen Lösung von Natriummolybdat; leitet man in eine solche Wasserstoff ein, so erfolgt keine Reduktion; läßt man den Wasserstoff aber aus einem Platin- oder Palladiumröhrchen in die Flüssigkeit ausströmen, so kommt es zur Bildung von Molybdänblau und es kann dann durch die Blaufärbung der Lösung noch 0,00001 g Wasserstoff erkannt werden. Daß die Ursache dieser durch Palladium und Platin bewirkten erhöhten Reaktionsfähigkeit nicht lediglich in der atomaren Form des in diesen Metallen gelösten Wasserstoffs zu suchen ist, beweist das analoge Verhalten von Kohlenmonoxyd. Leitet man nämlich dieses Gas 20 Minuten lang durch eine warme Natriummolybdatlösung, so zeigt sich keine Änderung in der Flüssigkeit, es bewirkt hingegen eine schnelle Blaufärbung, wenn es durch ein Palladium- oder Platinröhrchen ausströmt. Beim Kohlenmonoxyd kann eine atomare von einer molekularen Form nicht unterschieden werden und wenn diese Verbindung sich ebenso wie der Wasserstoff bei An- oder Abwesenheit von Platin oder Palladium ganz verschieden verhält, so dürfte dies zweifellos von einer Änderung der Molekülstruktur infolge der Besonderheit der Bindung an der Metalloberfläche herrühren. Die Aktivierung von Kohlenmonoxyd durch elementares Palladium, welche zu einer schnellen Reduktion von Molybdänsäure führt, läßt sich zum Nachweis kleiner Mengen Palladium[2]) verwenden (vgl. S. 184). Neuerdings hat F. L. HAHN[3]) die katalytische Wirkung von feinverteilten Platinmetallen durch die Verdichtung darin okkludierter Gase zu einem ebenso empfindlichen als spezifischen Nachweis von Platinmetallen ausgewertet, der sich auch in Form einer Tropfenreaktion anwenden läßt (vgl. S. 181).

In den bisher besprochenen Beispielen hat die Komplexbildung auf zwei verschiedenen Wegen eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit

---

[1]) Z. anal. Ch. 49, 729. 1910.

[2]) F. FEIGL und P. KRUMHOLZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 1917. 1930.

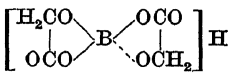
[3]) Mikrochemie 8, 77. 1930.

herbeigeführt: Entweder wurde ein Umsetzungsprodukt abgefangen, das im anderen Falle unter Rückbildung der Ausgangsstoffe reagiert hätte, die Gleichgewichtslage also zugunsten der zu bildenden Verbindungen verschoben; oder es wurde einer der Reaktionsteilnehmer koordinativ gebunden und durch diesen Vorgang in eine aktivere Form gebracht. Es besteht aber noch eine dritte Möglichkeit, die gleichfalls analytisch von beträchtlichem Interesse ist. Es kann nämlich der Fall eintreten, daß durch die Entstehung löslicher Komplexverbindungen ganz neue Dissoziationsverhältnisse geschaffen werden, wodurch unter Umständen die Konzentration einer Ionenart eine solche Vergrößerung erfährt, daß Umsetzungen ermöglicht werden, zu denen die Ausgangsverbindungen mangels einer ausreichenden Dissoziation nicht befähigt waren. Hier liegt dann das Gegenstück zur Reaktionsmaskierung vor, bei welcher die Konzentration einer Ionenart durch Komplexbildung derart herabgesetzt wird, daß eine Umsetzung, die sonst normal verlaufen würde, ausbleibt.

Ein sehr sinnfälliges Beispiel für die Vergrößerung des Dissoziationsgrades durch Komplexbildung ist die Erhöhung der Acidität von Verbindungen, welche für sich allein nur zu einer geringen Wasserstoffionenbildung befähigt sind. Das Wasser ist bekanntlich nur zu einem sehr geringen Betrage in Wasserstoff- und Hydroxylionen zerfallen. Daß durch Koordination von Wasser an bestimmte Metallsalze aber starke Säuren entstehen können, beweist das bekannte Beispiel des Goldchloridhydrates $[AuCl_3OH]H$, welches eine sehr starke Säure ist. Neuerdings hat H. MEERWEIN[1]) gezeigt, daß eine konzentrierte Lösung von $ZnCl_2$ in Wasser, in welcher die Verbindung $[ZnCl_2OH]H$ vorliegt, gleichfalls stark saure Reaktion besitzt und Metalle unter Wasserstoffbildung zu lösen vermag. Auch in der Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure, die wir als Koordinationsverbindungen der betreffenden Eisencyanide mit Cyanwasserstoffsäure (HCN) auffassen dürfen, ist durch die Koordination eine bedeutende Aciditätserhöhung der Blausäure erfolgt, denn $H_3[Fe(CN)_6]$ und $H_4[Fe(CN)_6]$ sind ja bekanntlich sehr starke Säuren. Die Erhöhung des Säuregrades der genannten Verbindungen ist offenbar darauf zurückzuführen, daß die Koordination des Sauerstoffatoms des Wassermoleküls bzw. der Cyangruppe im Molekül der Blausäure eine Auflockerung der Wasserstoffbindung zur Folge hat, welche schließlich zu einer völligen Abdissoziation von Wasserstoffionen führt.

[1]) Lieb. Ann. **455**, 227. 1927.

Ein anderes Beispiel für die Aciditätserhöhung durch Komplexbildung betrifft die Borsäure. Es ist schon lange bekannt[1]), daß die für sich sehr schwache Borsäure in Gegenwart mehrwertiger Alkohole wie Mannit oder Glycerin (aber auch anderer hydroxyl- und carboxylhaltiger Verbindungen) als einbasische Säure von solcher Stärke wirkt, daß sie aus Carbonaten Kohlensäure austreibt und mit Phenolphthalein als Indikator titriert werden kann. Während nun esterartige Verbindungen der Borsäure, wie z. B. die Pinakonverbindung, keine Erhöhung der Acidität der Borsäure aufweisen, sind Verbindungen, welche das Bor innerkomplex gebunden enthalten, z. B. die Glykolborsäure, mittelstarke Säuren. Zu einer Aciditätserhöhung der Borsäure scheinen im allgemeinen nur solche Verbindungen befähigt zu sein, welche 2 Carboxyl- oder Hydroxylgruppen in einer solchen Stellung enthalten, daß die Bildung stabiler innerkomplexer Ringe möglich wird[2]). Die Formulierung der Glykolsäureverbindung gemäß



würde dann darstellen, daß die Aciditätserhöhung eigentlich nicht die Borsäure selbst betrifft, sondern lediglich eine Hydroxylgruppe der organischen Komponente, welche durch Koordination des Sauerstoffatomes eine Abtrennung des Wasserstoffatomes in ionogener Form zur Folge hat. Wir können die bisher besprochenen Beispiele für die Aciditätserhöhung vielleicht zweckmäßig als Funktionswechsel durch Komplexbildung bezeichnen. Über das Ausmaß der Aciditätserhöhung von Borsäure durch Mannit sind wir durch Untersuchungen von W. D. Treadwell und L. Weiss[3]) unterrichtet: Aus dem Verlauf der potentiometrischen Titrationskurve der Borsäure bei Gegenwart von Mannit ergibt sich eine Dissoziationskonstante der Mannitborsäure im Betrage von $6{,}3-8{,}4 \cdot 10^{-6}$, während die Dissoziationskonstante der reinen Borsäure $6 \cdot 10^{-10}$ beträgt.

Eine Erhöhung der Acidität durch Komplexbildung besteht auch bei der Wein-, Citronen- und Äpfelsäure. Diese Säuren lassen sich jodometrisch unter Zugrundelegung der Reaktionsgleichung $6\,H' + JO_3' + 5\,J' \rightarrow 3\,H_2O + 3\,J_2$ deshalb nicht bestimmen, weil die H·-Ionenkonzentra-

[1]) Biot, C. r. 14, 49. 1842.

[2]) Über Verbindungen der Borsäure mit organischen OH- und CO-haltigen Stoffen vgl. die Untersuchungen von J. Böeseken.

[3]) Helv. chim. Acta 3, 440. 1920. Chem. Ztrblt. 1920, IV, 565.

tion am Ende der Titration zu klein wird, setzt man aber, wie J. M. Kolthoff[1]) gezeigt hat, Calcium-, Magnesium- oder Zinksalze zu, so ist eine jodometrische Titration der genannten Oxysäuren möglich.

Es bestehen auch Beispiele für eine Alkalitätserhöhung durch Komplexbildung; so sind die Verbindungen $[Ag(NH_3)_2]OH$ und $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ infolge der Ammoniak-Addition weitaus stärkere Basen als die zugrundeliegenden Metallhydroxyde und Ammoniak.

Daß auch andere schwache Elektrolyte, die keine Wasserstoff- oder Hydroxylionen enthalten, durch koordinative Bindung eine Verstärkung ihrer Dissoziation erfahren können, zeigt sich im Verhalten der von K. A. Hofmann und H. Wagner[2]) beschriebenen und eingehend untersuchten Verbindung $Hg(CN)_2 \cdot KOH \cdot H_2O$[3]), die aus Quecksilbercyanid und Alkali entsteht. Mercuricyanid ($Hg(CN)_2$) ist bekanntlich in Wasser löslich, aber sehr wenig dissoziiert; die Konzentration der Cyanionen ist so gering, daß auf Zusatz von Silberionen keine Fällung von Silbercyanid (AgCN) erfolgt, trotzdem normalerweise eine äußerst geringe Cyanionenkonzentration erforderlich ist, um Silber als Silbercyanid niederzuschlagen. Fügt man aber zu einer Mercuricyanidlösung einige Tropfen Kalilauge hinzu (wobei natürlich auch kein Quecksilberoxyd ausfällt), so entsteht in der klaren Lösung auf Zusatz von Silbersalzen sofort eine Fällung von Silbercyanid. Das Quecksilbercyanid ist also durch den Alkalizusatz zur weitgehenden Abdissoziation von Cyanionen verhalten worden, und die Ursache hierfür ist die Bildung der vorgenannten Komplexverbindung $Hg(CN)_2 \cdot KOH \cdot H_2O$, welcher offenbar die Koordinationsformel

$$\left[\begin{matrix} CN & & CN \\ & Hg & \\ H_2O & & ON \end{matrix}\right]K$$

zukommen dürfte[4]). Diese Verbindung dissoziiert nun nach dem Schema

$$K\left[\begin{matrix} CN & & CN \\ & Hg & \\ H_2O & & OH \end{matrix}\right] \rightleftharpoons K^{\cdot} + \left[\begin{matrix} CN & & CN \\ & Hg & \\ H_2O & & OH \end{matrix}\right]'$$

$$\left[\begin{matrix} CN & & CN \\ & Hg & \\ H_2O & & OH \end{matrix}\right]' \rightleftharpoons Hg(CN)(OH) + H_2O + CN'$$

1) Z. anal. Ch. 60, 456. 1921.

2) Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 1628. 1908.

3) Auch die entsprechende Natriumhydroxyd- sowie Alkalialkoholatverbindung sind bekannt; ihre leichte Bildung zeigt sich schon darin, daß die Löslichkeit von Mercuricyanid in Wasser durch Alkalien beträchtlich erhöht wird, und zwar gleich stark durch Kalium- wie durch Natriumhydroxyd. Vgl. hierzu R. Weinland, Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen. 2. Aufl. 1924, S. 258.

4) Vgl. hierzu auch F. Feigl und J. Tamchyna, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 1897. 1929.

wobei die Cyanionenkonzentration einen solchen Betrag erreicht, daß das Löslichkeitsprodukt von Silbercyanid überschritten wird, weshalb auf Zusatz oder bei gleichzeitiger Anwesenheit von Silbernitrat Silbercyanid ausfällt. Die Bildung von Cyanionen aus Mercuricyanid ist also die Folge der Bildung und Dissoziation des komplexen Anions $[Hg(CN)_2(OH)(H_2O)]$, welches gemäß

$$Hg(CN)_2 + OH' + H_2O = [Hg(CN)_2(OH)(H_2O)]$$

entsteht. Die Bildung dieses komplexen Anions und dessen Dissoziation ist übrigens nicht nur ein Beispiel für die Erhöhung der Reaktionsfähigkeit des Quecksilbercyanids, sondern auch für eine interessante Verdrängung von Cyanionen, denn durch den Zusatz von Natronlauge zu einer Lösung von Mercuricyanid verschwinden die Hydroxylionen praktisch vollkommen und an ihre Stelle treten Cyanionen.

6. Induzierte Reaktionen.

In dem vorhergehenden Abschnitt ist an Beispielen erläutert worden, daß die Reaktionsfähigkeit von Verbindungen durch Komplexbildung weitgehende und analytisch sehr bedeutungsvolle Veränderungen erfahren kann. Sehr häufig war die Entstehung definierter, zumeist auch isolierbarer Komplexverbindungen Ursache für eine Reaktionshemmung oder für eine Erhöhung der Reaktionsfähigkeit gewesen, durch deren Kenntnis wir in den Stand gesetzt werden, die Spezifität und Empfindlichkeit bestimmter analytischer Methoden zu erhöhen, bzw. Fehlerquellen auszuweichen, die bei Gegenwart eines Komplexbildners für den Nachweis oder für die Bestimmung eines Stoffes entstehen können. Es besteht aber noch eine andere Möglichkeit, die Reaktionsfähigkeit einer Verbindung zu beeinflussen, und zwar insofern, als durch die Bildung eines *scheinbar* ganz indifferenten Stoffes eine für sich allein nicht verlaufende Reaktion ausgelöst werden kann. Vornehmlich bei Fällungsreaktionen ist eine abnormale Niederschlagsbildung und bei gemeinsam erzeugten Bodenkörpern eine abnormale Löslichkeit von Fällungsgenossen wahrgenommen worden. Man hat hierfür die Bezeichnung „*induziertes Fällen*“ bzw. „*induziertes Lösen*“ eingeführt. Diese Bezeichnung ist derzeit noch ein Sammelname für verschiedenartige Vorgänge wie Okklusion, Adsorption, Bildung von chemischen Verbindungen, isomorphen Gemischen, festen Lösungen, Mischkristallen und kolloiden Lösungen. Häufig ist es gar nicht möglich, derartige Vorgänge streng

auseinander zu halten, vielfach verlaufen sie nebeneinander oder nacheinander, und da sie zumeist in sehr hohem Maße von zahlreichen Einzelheiten der Fällungs- bzw. der Lösungsbedingungen abhängen, sind sie häufig schwer reproduzierbar und deshalb einer eingehenden Untersuchung kaum zugänglich. Es ist aber sehr wahrscheinlich, daß bei vielen induzierten Fällungs- und Lösungsreaktionen die Betätigung von Valenzkräften der gleichen Art, wie sie auch bei Koordinationsverbindungen herrschen, eine wesentliche Rolle spielen. Die Kenntnis von der Wirksamkeit solcher Kräfte hat wohl ihren Ausgangspunkt von definierten Komplexverbindungen genommen, sie aber lediglich auf isolierbare Verbindungen beschränken zu wollen, dürfte nicht angängig sein.

Wie immer auch eine Erklärung für Teilvorgänge bei induzierten Fällungs- und Lösungsreaktionen beschaffen sein mag, im Vordergrunde des analytischen Interesses stehen vor allem die Auswirkungen dieser eigenartigen Erscheinungen, denen es zuzuschreiben ist, daß die Festsetzung des Anwendungsbereiches analytischer Methoden noch vielfach empirischen Versuchen vorbehalten bleiben muß. Fast niemals nämlich läßt sich eine völlige Unbeirrbarkeit analytischer Nachweis- und Bestimmungsmethoden erreichen, immer wieder treffen wir auf mehr oder weniger weitgehende Beeinträchtigungen, von denen viele den Erscheinungsformen der Fällungs -und Lösungsinduktion angehören. Was speziell die induzierten Fällungen anbelangt, welche am häufigsten die Ursache für Fehlerquellen bei analytischen Bestimmungsmethoden sind, so sind wir derzeit fast niemals in der Lage, über deren Eintritt und Umfang bestimmte Voraussagungen zu machen; lediglich die Wirkung von induzierten Fällungen läßt sich registrieren und mit Sicherheit daran erkennen, daß derart erhaltene Niederschläge niemals identisch sind mit einem bloßen Gemenge ihrer Bestandteile. Das zeigt sich immer wieder in deren Verhalten bei chemischen Umsetzungen. Induzierte Fällungs- und Lösungsreaktionen stellen aber nicht lediglich Fehlerquellen dar, denen wir auszuweichen trachten müssen. Mitunter können sie für Zwecke der qualitativen Analyse erfolgreich auswertbar sein; wir werden im nachfolgenden auf einige diesbezügliche Beispiele zurückkommen.

Ein Musterbeispiel für den Eintritt und das Verhalten einer induzierten Fällung bietet das Verbindungspaar Bariumsulfat-Calciumsulfat. Bekanntlich wird aus verdünnter Lösung das Calcium durch Schwefelsäure nicht gefällt und das aus konzentrierten Lösungen gefällte

Calciumsulfat ist in Natriumthiosulfat gut löslich. Werden aber Bariumsalze bei Gegenwart von Calciumsalzen mit Schwefelsäure gefällt, so ist der Bariumsulfatniederschlag stets calciumhaltig, auch wenn nur geringe Kalkmengen zugegen waren, und das Calciumsulfat ist aus dem Niederschlag weder durch anhaltendes Waschen mit Wasser, noch durch Natriumthiosulfat zu entfernen[1]). Die Fähigkeit des durch Fällung erzeugten Bariumsulfats, zahlreiche Lösungsgenossen „mitzureißen", wie man dieses Verhalten bezeichnet, ist bekannt; eine umfangreiche Literatur knüpft sich ja an diese für die Sulfat- und Bariumbestimmung so wichtige Erscheinung. Es dürfte daher für den selektiven Charakter der durch Bariumsulfat induzierten Calciumsulfatfällung sprechen, daß durch diese das Mitreißen anderer Salze verhindert wird, wie von M. J. VAN'T KRUYS[2]) gezeigt worden ist. Fällt man Sulfat mit Bariumchlorid bei Gegenwart von Eisen(III)- oder Kobaltsalzen, so ist der entstehende Bariumsulfatniederschlag stark eisen[3])- bzw. kobalthaltig, was sich schon durch die hellgelbe bzw. bläulichviolette Farbe des Niederschlages zu erkennen gibt, und das Eisen ist hierbei so fest gebunden, daß es auch durch stundenlanges Kochen mit konzentrierter Salzsäure nicht zu entfernen ist; bei Anwesenheit von Kalksalzen erhält man hingegen absolut eisen- und kobaltfreie Bariumsulfatniederschläge, es ist demnach durch die induzierte Calciumsulfatfällung das Mitreißen von Eisen- und Kobaltsalzen verhindert worden.

Die Anwesenheit von Calciumsulfat kann auch die Ursache für Reaktionsanomalien anderer Erdalkalisulfate werden: So ist Strontiumsulfat bekanntlich in konzentrierter Ammonsulfatlösung im Gegensatz zu $CaSO_4$ auch beim Kochen unlöslich, mit Calciumsulfat gemeinsam gefällt, jedoch darin sehr merklich löslich[4]). Bariumsulfat, das beim Kochen mit einer Lösung von einem Teil Kaliumcarbonat und drei Teilen Natriumcarbonat nicht merklich angegriffen wird, geht, mit Calcium- oder Strontiumsulfat gemischt, zu beträchtlichen Teilen in

---

[1]) TH. FRESENIUS, Qualitative Analyse. 17. Aufl. 1919, S. 452.

[2]) Z. anal. Ch. 49, 393. 1910.

[3]) G. M. P. SMITH (J. Am. chem. Soc. 39, 1152. 1917; Chem. Ztrblt. 1918 I 300) nimmt an, daß es sich bei $BaSO_4$-Niederschlägen, die aus Fe(III)-haltigen Lösungen gewonnen werden und die stets mehr oder weniger beträchtliche Eisenmengen enthalten, nicht um eine feste Lösung von basischem Ferrisulfat oder einer anderen Verbindung und nicht um eine durch Adsorption verursachte Verunreinigung handelt, sondern um ein komplexes Bariumsulfoferriat $Ba[Fe(SO_4)_2]$, das sich in inniger, mechanischer Mischung mit dem $BaSO_4$ befindet.

[4]) Th. FRESENIUS, Qual. Analyse, 17. Aufl. 1919, S. 136.

Bariumcarbonat über, schließlich ist Bariumsulfat, das von Ammoncarbonat in der Kälte nicht verändert wird, bei Gegenwart von Strontiumsulfat zum Teil gleichfalls in Bariumcarbonat überführbar; die Umwandelbarkeit von Calcium- und Strontiumsulfat in die entsprechenden Carbonate überträgt sich demnach auf das sonst resistente Bariumsulfat.

Von induzierten Fällungen bei der Abscheidung von Metallsalzen organischer Säuren sei noch das Beispiel der Abscheidung des Eisens mittels α-Nitroso-β-naphthol genannt, die in der Kälte durchgeführt werden muß, wenn Chromsalze zugegen sind, weil sonst selbst in salzsaurer Lösung reichliche Mengen Chrom, das für sich allein in salzsaurer Lösung nicht reagiert, in den Niederschlag geraten. Daß sich Induktionswirkungen nicht nur bei der Abscheidung von Metallsalzen geltend machen, zeigt sich bei der Ausfällung von elementarem Tellur aus Telluriten und Telluraten durch schwefelige Säure; bei Gegenwart von Schwermetallen werden diese zum Teil von Tellur (offenbar durch Adsorption) mitgerissen, in ganz besonderem Maße das Kupfer[1]).

Viele Beispiele für induzierte Fällungen finden wir bei den Sulfiden, und da sulfidische Abscheidungen im Laufe analytischer Trennungen sehr häufig verwendet werden, so ist die Kenntnis von Fehlerquellen, die durch induzierte Fällungen entstehen können, von praktischem Interesse. Einige diesbezügliche Reaktionsanomalien seien deshalb nachstehend angeführt.

So vermag Kupfersulfid bei Gegenwart von Cadmium dieses in stark sauren Lösungen mitzureißen[2]), das gleiche gilt für das Zink, worüber Untersuchungen von K. Scheringa[3]) sowie von J. M. Kolthoff und J. C. van Dijk[4]) vorliegen. Quecksilbersulfid kann trotz Anwesenheit von viel Säure Kupfer- und Cadmiumsulfid mitreißen und Eisensulfid kann noch in 3n-salzsaurer Lösung ausfallen, wenn Kupfersulfid entsteht[5]). Zinksulfid in essigsaurer Lösung gefällt, veranlaßt Mangan, Kobalt, Nickel und Eisen zur teilweisen Mitfällung[6]), obwohl die genannten Elemente für sich allein in essigsaurer Lösung nicht sulfidisch

---

1) B. Brauner und B. Kuzma, Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 3362. 1907.

2) E. Berglund, Z. anal. Ch. 23, 184. 1883.

3) Pharm. Weekbl. 57, 1289. 1918; Chem. Ztrblt. 1918 II 668.

4) Chem. Weekbl. 59, 1351. 1922; Chem. Ztrblt. 1923 II 440.

5) W. Böttger, Z. ang. Ch. 38, 802. 1925.

6) W. Funk, Z. anal. Ch. 46. 1907. Vgl auch über das Mitreißen von CoS und FeS aus ameisensaurer Lösung P. v. Berg, Z. anal. Ch. 25, 512. 1896.

niedergeschlagen werden können. Cadmiumsulfid bewirkt in saurer Lösung die Mitfällung von Zinksulfid[1]). Das in mineralsaurer Lösung nicht erzeugbare Thallosulfid wird bei der Bildung der Sulfide von Arsen, Antimon, Zinn, Quecksilber, Kupfer und Blei teilweise mitgefällt[2]), Stannisulfid vermag in saurer Lösung Kobalt-[3]) und Eisensulfid, Stannosulfid Nickelsulfid mitzureißen. Wolframsulfid wird bei Gegenwart von durch $(NH_4)_2S$ fällbaren Kationen, z. B. Mangan, zum Teil mitgefällt, obwohl es für sich allein bekanntlich in Alkalisulfiden unter Sulfowolframatbildung leicht löslich ist. Platinsulfid, das aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nur unvollständig fällbar ist, induziert trotzdem die sulfidische Abscheidung von Metallen, die für sich allein aus saurer Lösung überhaupt nicht gefällt werden, vornehmlich die Mitfällung größerer Eisenmengen.

Wenn bei den bisher angeführten Beispielen sich die induzierte Fällung durch das Mitfällen ansonsten nicht entstehender Sulfide kenntlich gemacht hat, so finden wir andererseits auch im Verhalten gemeinsam gefällter Sulfide häufig Anzeichen dafür, daß wir es nicht lediglich mit einem bloßen Nebeneinander von Sulfiden zu tun haben. Es sind hier nämlich häufig Reaktionsanomalien der gleichen Art festzustellen wie bei den durch die induzierte Fällung erzeugten Niederschlägen. Einige Beispiele mögen dies erläutern[4]).

Mangansulfid ist bekanntlich in verdünnter Essigsäure leicht löslich; wird Mangansulfid aber gemeinsam mit den Sulfiden des Zinks, Cadmiums oder Quecksilbers durch Fällung erzeugt, so bleiben nach Digestion der Niederschläge mit Essigsäure und hernachfolgendem Waschen mit Wasser beträchtliche Mengen Mangansulfid bei den ungelösten Sulfiden zurück. Zu einem ähnlichen Ergebnis gelangt man auch, wenn man die Quecksilbersulfidteilchen äußerlich mit Mangansulfid überzieht und dadurch die Möglichkeit tunlichst ausschließt, daß Mangansulfid durch die Bildung schützender Quecksilbersulfid-Häutchen vor dem Zutritt der lösenden Säure bewahrt wird: Setzt man eine Mangansalzlösung zu Quecksilbersulfid, das in Schwefelammon suspendiert ist, so gelingt es nachträglich nicht, aus dem gesammelten Niederschlag das Mangansulfid durch Digestion mit 20prozentiger Essigsäure herauszulösen, obwohl Mangansulfid in viel verdünnterer Essigsäure leicht löslich ist; ein auf frisch gefälltes oder in Suspension gealtertes Quecksilbersulfid niedergeschlagenes Mangansulfid zeigt sogar eine bemerkenswerte Beständigkeit gegenüber Mineralsäuren. Die anormale Beständigkeit des gemeinsam mit Zink-, Cadmium- oder Quecksilbersulfid gefällten Mangansulfids gegenüber Säuren

---

[1]) W. D. TREADWELL und H. S. GUITERMANN, Z. anal. Ch. 52, 459. 1913. Vgl. auch O. FOLLENIUS, Z. anal. Ch. 13, 428. 1874.

[2]) J. LOCZKA, Chem. Ztrblt. 1924, I, 657; L. F. HAWLEY, Chem. Ztrblt. 1907 II 942; L. BRUNER u. J. ZAWADSKI, Z. anorg. Ch., 65, 136. 1909.

[3]) L. STORCH, Ber. Dtsch. chem. Ges., 16, 2014. 1883.

[4]) F. FEIGL, Z. anal. Ch. 65, 25. 1924; Z. anorg. Ch. 157, 251. 1926.

findet gewissermaßen ein Gegenstück im anormalen Verhalten des anderen Sulfidpartners. Beim Zink- und Cadmiumsulfid war dies mangels einer geeigneten Reaktion bisher nicht nachzuweisen, wohl aber beim Quecksilbersulfid. Bekanntlich ist Quecksilbersulfid in Natriumsulfid unter Bildung von Na_2HgS_2 leicht löslich; gemeinsam mit Mangan-, Zink- oder Cadmiumsulfid gefälltes Quecksilbersulfid verliert hingegen diese Löslichkeit in einem sehr beträchtlichen Maße. Es können etwa 50% Quecksilber zurückgehalten werden, wenn man 26 mg frischgefälltes fleischfarbenes Mangansulfid durch Digestion mit 20 cm² $\frac{m}{25}$-Sublimatlösung an der freien Oberfläche mit einer Quecksilbersulfidhülle umgibt, hierauf in der Wärme mit starker Natriumsulfidlösung digeriert und mit verdünnter Natriumsulfidlösung so lange wäscht, bis im Filtrat nach Ansäuern kein Quecksilbersulfid mehr ausfällt. Verwendet man zu den Versuchen statt des fleischfarbenen Mangansulfids die energieärmere, grüne Modifikation, so werden unter sonst gleichen Versuchsbedingungen nur etwa 10% des Quecksilbers zurückgehalten. Dagegen sind noch größere Mengen (bis 70%) Quecksilbersulfid an der Löslichkeit in Natriumsulfid verhindert, wenn an Stelle des Mangansulfids äquimolekulare Mengen Cadmiumsulfid verwendet werden; auch Zinksulfid vermag beträchtliche Mengen Quecksilbersulfid zurückzuhalten. Die unvollständige Löslichkeit von Quecksilbersulfid in Natriumsulfid bei gleichzeitiger Anwesenheit von Mangan-, Cadmium- oder Zinksulfid läßt sich auch ohne Analyse leicht daran erkennen, daß die zurückbleibenden Sulfide anormale Farben aufweisen; das gleiche ist zu beobachten, wenn man eine Sublimatlösung unter Erwärmung zu einer Natriumsulfidlösung zufließen läßt, in welcher Mangan-, Cadmium- oder Zinksulfid suspendiert sind; es kommt hierbei nicht etwa lediglich zur Bildung von Na_2HgS_2, sondern es entstehen orangerot, zitronengelb bzw. braun gefärbte Bodenkörper, die reichliche Mengen Quecksilbersulfid enthalten. Von steigenden Mengen der in der konz. Natriumsulfidlösung suspendierten Metallsulfide werden auch steigende Mengen Quecksilbersulfid zurückgehalten; bei einem Verhältnis HgS : CdS = 1 : 8 wurden von 20 cm³ $n/2\,HgCl_2$ etwa 90% des Quecksilbers an der Lösung in Natriumsulfid verhindert, demnach ein Betrag, der schon weit jenseits der Größenordnung normalerweise adsorptiv aufnehmbarer Stoffmengen liegt.

Wie eingangs erwähnt, können den induzierten Fällungen verschiedene Ursachen zugrunde liegen. Was im besonderen die Reaktionsanomalien bei sulfidischen Fällungen anbelangt, so dürften diese im Zusammenhange damit stehen, daß es sich bei der Sulfidbildung auf nassem Wege um recht komplizierte Vorgänge handelt. Wir dürfen nicht übersehen, daß das übliche ionentheoretische Schema der Sulfidbildung lediglich *eine* Phase dieses Prozesses festhalten kann: Die Vereinigung von Ionen zum Sulfidmolekül. Was wir aber als Niederschläge in die Hand bekommen, sind keine Einzelmoleküle mehr, sondern Polymerisationsprodukte, und die Eigenschaften solcher Polymerisate scheinen von den Fällungsbedingungen oft wesentlich beeinflußt zu sein. Ein einprägsames Beispiel hierfür verdanken wir W. GLUUD und R. SCHÖNFELDER[1]),

---

[1]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 628. 1924.

die gezeigt haben, daß aus ammoniakalischen Nickellösungen mit Ammonsulfid Nickelsulfide ausfallen, die sich sehr verschieden verhalten können, je nachdem, ob die Fällung bei 9° oder bei 90° ausgeführt wird. Der bei niederer Temperatur erhaltene Bodenkörper liefert in ammoniakalischer Suspension beim Durchleiten von Luft 83% Schwefel und 9,5% an Thiosulfation, der bei hoher Temperatur erhaltene hingegen 8,5% Schwefel und 51% Thiosulfation. Wir haben demnach in den bei verschiedenen Temperaturen hergestellten Nickelsulfiden offenbar verschiedene Polymerisate vor uns, eine Annahme, die um so wahrscheinlicher ist, als wir ja wissen, daß einmal gefälltes Nickel- oder Kobaltsulfid in verdünnten Mineralsäuren unlöslich ist, während aus sauren Nickel- und Kobaltlösungen mit Schwefelwasserstoff keine Fällung entsteht; es bestehen bekanntlich bei diesen Sulfiden Primärformen[1]), deren Eigenschaften von denen der fertig gebildeten Niederschläge wesentlich verschieden sind. Daß die für die Sulfide charakteristische Größe des Löslichkeitsproduktes verschieden sein kann, je nachdem, ob die sulfidische Fällung durch Schwefelwasserstoff, Natriumhydrosulfid oder Natriumsulfid bewerkstelligt wird, haben K. JELLINEK und I. CZERWINSKY[2]) am Blei-, Silber- und Kupfersulfid sowie ST. GLIXELLI[3]) am Zinksulfid festgestellt. Wenn wir noch darauf hinweisen, daß in alkalischer Lösung erzeugtes Zinksulfid in verdünnten Säuren 4,6mal leichter löslich ist, als in saurer Lösung mittels Schwefelwasserstoff hergestelltes Zinksulfid[4]), ferner Cadmiumsulfid in Schwefelsäure viel unlöslicher ist als in Salzsäure[5]) und schließlich unter Druck erzeugtes Zink- oder Eisensulfid sich in verdünnten Mineralsäuren nicht mehr lösen[6]), demnach sich analog verhalten können wie Kobalt- und Nickelsulfid, so sind dies alles Beispiele, welche auf innige Beziehungen zwischen Fällungsbedingungen und Eigenschaften der Sulfide nachdrücklichst hindeuten.

1) A. THIEL und H. GESSNER, Z. anorg. Ch. **86**, 1. 1914; A. THIEL und H. OHL, Z. anorg. Ch. **61**, 369. 1909.

2) Z. physikal. Ch. **102**, 476. 1922.

3) Z. anorg. Ch. **55**, 297. 1907.

4) Z. anorg. Ch. **55**, 297. 1907.

5) Die maximale Normalität an Säure, welche die quantitative Abscheidung von CdS gerade noch gestattet, beträgt bei H_2SO_4 1,7 n, bei HCl jedoch bloß 0,818 n. Hierauf gründen W. D. TREADWELL und H. S. GUITERMANN (Z. anal. Ch. **52**, 459. 1916) eine quantitative Cd-Zn-Trennung.

6) C. BRUNI und M. PADUA, Chem. Ztrblt. **1906** I 215. Über die Fällung von Metallen der $(NH_4)_2S$-Gruppe mit H_2S unter Druck vgl. auch L. MOSER und M. BEHR (Z. anorg. Ch. **134**, 49. 1924).

Auf Erklärungsversuche über die der induzierten Fällung von Sulfiden zugrundeliegenden Teilvorgänge sei hier nur verwiesen[1]), aber nicht näher eingegangen.

Beispiele für induziertes Lösen sind weniger häufig anzutreffen als solche für induzierte Fällungen. Bei den Sulfiden wäre darauf hinzuweisen, daß aus gemeinsam gefälltem Quecksilber- und Stannisulfid durch Digestion mit Ammonsulfid nicht nur das Stannisulfid unter Sulfostannatbildung in Lösung geht, sondern auch beträchtliche Mengen Quecksilbersulfid, trotzdem letzteres für sich allein und auch im Gemenge mit anderen Sulfiden in Ammonsulfid völlig unlöslich ist[2]). Ein instruktiveres Beispiel liefert das Kobaltihydroxyd; diese Verbindung ist im Gegensatz zu Nickelhydroxyd in Kaliumcyanid unlöslich, ein Gemisch von beiden löst sich hingegen glatt in Kaliumcyanid[3]). Beryllium, das auch bei Gegenwart von Citronensäure durch Phosphation als Berylliumammoniumphosphat fällbar ist, wird durch die Gegenwart von größeren Mengen an Aluminiumsalzen an der Fällung verhindert; umgekehrt wird bei der Lösung von Berylliumhydroxyd in Ammoncarbonat gleichzeitig anwesendes Aluminiumhydroxyd zu kleinen Teilen mitgelöst. Wie bei den induzierten Fällungen handelt es sich demnach auch bei den induzierten Lösungen meist um eine s p e z i f i s c h e Wirkung bestimmter Stoffe. Wir sehen dies auch bei der anormalen Löslichkeit von Edelmetallen in Säuren. Kompaktes Rhodium beispielsweise ist in Säuren vollkommen unlöslich. Mit Kupfer oder Platin legiert, ist es in Königswasser löslich, während eine Legierung mit Silber oder Gold das Rhodium unverändert läßt. Platin und Palladium lösen sich in Salpetersäure nicht, mit anderen Metallen, insbesondere mit Silber legiert, ist hingegen sowohl Palladium als Platin in Salpetersäure merklich löslich, Platin sogar quantitativ, wenn es mit der vierfachen Menge Silber legiert ist. Zu den Beispielen des induzierten Lösens gehört auch noch die von CZERWEK[4]) aufgefundene recht merkwürdige Erscheinung, daß elementares Zinn, welches durch ein Gemisch von Weinsäure und Salpetersäure in Zinnsäure übergeführt wird, bei Gegenwart von Antimon klar in Lösung geht (vgl. S. 45).

[1]) F. FEIGL, Z. anal. Ch. 65, 25. 1925; Z. anorg. Ch. 157, 251, 269. 1926; O. RUFF und B. HIRSCH, Z. anorg. Ch. 151, 81. 1926; O. RUFF, Z. anorg. Ch. 185, 387. 1930.

[2]) A. CLASSEN, Ausgewählte Methoden I. 116. Braunschweig 1901.

[3]) FRESENIUS, Qualitative Analyse, 17. Aufl., 218. 1919.

[4]) Loc. cit.

Induzierte Fällungen sind in der quantitativen Analyse bei gravimetrischen Bestimmungsmethoden häufig die Ursache beträchtlicher Fehlerquellen; in der qualitativen Analyse können hingegen derartige Reaktionen bisweilen eine wesentliche Verbesserung von Nachweisen zur Folge haben. Dieser Umstand ist bisher kaum berücksichtigt worden und es ist deshalb die Zahl der Beispiele einer analytischen Auswertung induzierter Fällungen derzeit noch recht gering. Immerhin dürften die nachfolgenden Hinweise zeigen, daß eine Beachtung von induzierten Reaktionen im Hinblick auf ihre analytische Auswertung sehr gerechtfertigt ist und weitere diesbezügliche Untersuchungen wünschenswert und erfolgversprechend erscheinen.

Das Zink läßt sich bekanntlich mittels Alkaliquecksilberrhodaniden (z. B. mit $K_2[Hg(CNS)_4]$) als komplexes $Zn[Hg(CNS)_4]$ abscheiden, das in Form eines weißen, schweren, kristallinischen Niederschlages ausfällt. Ferrisalze liefern mit $[Hg(CNS)_4]$-Ion keinen Niederschlag, sondern eine Rotfärbung infolge Bildung von Ferrirhodanid. Sind nun in Zinksalzen Eisen(III)-salze enthalten, so fallen auf Zusatz von $K_2[Hg(CNS)_4]$ rosa bis rote Niederschläge aus, bei erheblichen Eisenmengen ist der Bodenkörper tiefrotviolett und auch bei nachhaltigem Waschen mit heißem Wasser durchaus beständig[1]). Ein derart erzeugter Niederschlag enthält nur wenig Eisen, so daß eine stöchiometrische Verbindung von Zink-Eisen-Quecksilberrhodanid nicht sehr wahrscheinlich ist. Trotzdem bewirkt die Anfärbung von $Zn[Hg(CNS)_4]$ bei Gegenwart von Eisen(III)-salzen eine beträchtliche Erhöhung der Empfindlichkeit des Zinknachweises, da sich ja ein farbiger Niederschlag stets leichter wahrnehmen läßt als ein farbloser, vor allem, wenn es auf die Feststellung kleiner Mengen ankommt. Bei der Bildung des Zink-Quecksilberrhodanides durch die mitgefällte Ferriverbindung handelt es sich offenbar um eine ganz ähnliche Erscheinung wie bei der gleichzeitigen Bildung von $Zn[Hg(CNS)_4]$ und $Cu[Hg(CNS)_4]$; hierbei entsteht, wie R. MONTEQUI[2]) gezeigt hat, nicht etwa ein Niederschlag von der Mischfarbe aus dem weißen Zink- und dem gelbgrünen Kupfersalz, sondern ein violetter Körper, der sowohl die Erkennung kleiner Mengen Zink als auch kleiner Kupfermengen gestattet (vgl. S. 152). Sehr deutlich kommt auch eine Induktionswirkung zur Geltung, wenn Zinksalze bei Gegenwart von überschüssigen Nickelsalzen mit $[Hg(CNS)_4]''$ gefällt werden; hierbei entsteht sogleich ein

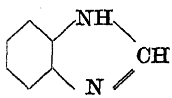
[1]) Nach Versuchen mit Frl. L. WEIDENFELD (Dissertation. Wien 1930).

[2]) Chem. Ztrblt. 1927 I 2453.

gelbgrüner Niederschlag, dessen Zusammensetzung der Formel $4Zn[Hg(CNS)_4] \cdot Ni[Hg(CNS)_4]$ nahekommt, so daß in diesem Falle die Induktionswirkung offenbar mit der Bildung einer chemischen Verbindung im Zusammenhange steht, da Nickelsalze für sich allein, mit $K_2[Hg(CNS)_4]$ versetzt, nur in konzentrierten Lösungen und nach längerem Stehen einen geringfügigen Niederschlag liefern. Bei allen durch die $Zn[Hg(CNS)_4]$-Bildung induzierten Fällungen dürfte der Entstehungszustand der Zinkverbindung von ausschlaggebender Bedeutung sein; es geht dies aus Versuchen hervor, die mit bereits fertig gebildetem $Zn[Hg(CNS)_4]$ angestellt worden sind. Wird dieses Salz mit Kupfer-, Ferri- oder Ferro-Salzen bei Gegenwart von $K_2[Hg(CNS)_4]$ geschüttelt oder auch erwärmt, so hat dies keinerlei Umfärbung des weißen Zinksalzes zur Folge.

Ein interessantes Beispiel für die Verschärfung eines Nachweises durch induzierte Fällung bietet das Verbindungspaar Bariumsulfat-Bleisulfat. Bekanntlich fällt aus Bleisalzlösungen, die reichlich Natriumacetat enthalten, auf Zusatz von Schwefelsäure kein Bleisulfat aus und es lassen sich auf diese Weise, sowie durch Zusatz von Alkaliacetaten und Essigsäure zu Bleisulfat klare Lösungen bereiten. Wird nun eine derartige Lösung anstatt Schwefelsäure oder Natriumsulfat als Fällungsmittel für Bariumsalze verwendet, so fällt nicht nur Bariumsulfat aus, sondern mit diesem noch reichliche Mengen Bleisulfat[1]). Auf diese Weise kann die Empfindlichkeit der bekannten Bariumsulfatreaktion auf das etwa 8fache gesteigert werden (vgl. S. 237).

Ein weiteres Beispiel dafür, daß eine induzierte Fällung die Empfindlichkeit eines Nachweises erhöhen kann, zeigt sich in der Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Benzimidazol



auf ammoniakalische Kobalt- oder Nickellösung[2]). In der Kobaltlösung fällt sogleich ein kristallinischer, blauvioletter Niederschlag[3]) von der Zusammensetzung $Co(C_6H_5N_2)_2$ aus; selbst in verdünnten Lösungen bildet sich diese Verbindung, so daß sich noch 0,0794 mg Kobalt in

[1]) Nach Versuchen von Herr J. V. TAMCHYNA und Frl. L. WEIDENFELD.

[2]) Nach Untersuchungen mit Herrn H. GLEICH (Dissertation H. GLEICH, Wien 1927).

[3]) F. FEIGL und H. GLEICH, Monatsh. Ch. 49, 385. 1928.

5 cm^3 Lösung nachweisen lassen. Nickelsalze erfahren in ammoniakalischer Lösung keine Veränderung, nur in sehr konzentrierten Nickelamminsalzlösungen kommt es nach langem Stehen zur Bildung eines grauvioletten Niederschlages von wechselnder Zusammensetzung. Bei der Bildung von Kobaltbenzimidazol aus nickelhaltigen Lösungen ist aber das Kobaltsalz stets nickelhaltig und auch bei wiederholter Fällung ist Nickelfreiheit niemals zu erreichen; es wird demnach offenbar durch die Kobaltfällung auch die Nickelfällung induziert. Das geht soweit, daß aus verdünnten Kobaltlösungen, die durch Benzimidazol nicht mehr fällbar sind, sofort ein Niederschlag entsteht, wenn Nickelsalze zugesetzt werden, indem dann durch gleichzeitige Bildung von Kobalt- und Nickelbenzimidazol eine Fällung erfolgt. Die Erfassungsgrenze der Kobaltbenzimidazolfällung in 5 cm^3 sinkt nach unseren Versuchen auf 0,006 mg Kobalt bei Gegenwart von 0,1 g Nickel, was einem Verhältnis Co:Ni = 1:17,000 entspricht. Dieses Beispiel einer induzierten Fällung hat auch praktische Bedeutung, weil damit eine leichte Erkennung von Kobaltspuren in Nickelsalzen ermöglicht wird; es ist hierzu lediglich notwendig, soviel Gramm des Salzes in 5 cm^3 Wasser zu lösen als ca. 0,1 g Nickelmetall entspricht, um nach Zusatz einiger Tropfen Ammonchlorid konzentriertem Ammoniak und Benzimidazollösung noch 0,006 mg Kobalt, demnach einen Gehalt von 0,006% Kobalt zu erkennen.

Es erscheint naheliegend, bei der Induktion der Nickelbenzimidazolfällung durch Kobaltspuren an eine Wirksamkeit des Kobaltbenzimidazols als Kristallisationskeim zu denken, zumal bei Kobalt- und Nickelsalzen mit gleichem Anion eine gleiche Kristallform wahrscheinlich ist und für die Schnelligkeit der Entstehung kristalliner Niederschläge, wie für jede Kristallisation, neben der Kristallisationsgeschwindigkeit die Keimbildungsgeschwindigkeit von ausschlaggebender Bedeutung ist.

Vermutlich spielt Keimwirkung auch bei der Erhöhung der Empfindlichkeit des Wismutnachweises nach L. Vanino und F. Treubert[1]) eine Rolle, sofern dieser bei Anwesenheit von Bleisalzen durchgeführt wird. Bekanntlich reagiert Wismuthydroxyd mit einer alkalischen Stannitlösung unter Bildung von elementarem Wismut und Stannat gemäß:

$$2\,Bi(OH)_3 + 3\,Sn(ONa)_2 = 2\,Bi + 3\,SnO(ONa)_2 + 3\,H_2O\,.$$

Bleisalze reagieren unter den gleichen Bedingungen mit Stannit erst bei längerem Stehen oder Erwärmen. Sind aber neben Wismutsalzen

[1]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 31, 1113. 1898.

noch Bleisalze zugegen, so wird durch die Reduktion zu metallischem Wismut auch die Reduktion der Bleisalze zu metallischem Blei beschleunigt oder induziert[1]) und zwar bereits durch derart geringe Mengen von Wismutsalzen, die für sich allein mit Stannit auch bei langem Stehen keine sichtbare Umsetzung erkennen lassen. Hier sind es offenbar winzige, für sich nicht wahrnehmbare Mengen von metallischem Wismut, die als Kristallkeime für die Abscheidung des metallischen Bleis fungieren, und da Bleisalze für sich allein unter leicht einzuhaltenden Versuchsbedingungen nicht reagieren, so kann die induzierte Bleireaktion als ausgezeichnetes Nachweismittel für Wismutsalze dienen. Durch die Auswertung dieser induzierten Reaktion läßt sich die Empfindlichkeit des Vanino-Treubertschen Nachweises auf das 250fache erhöhen.

Es war vorauszusehen und Versuche haben es bestätigt, daß Wismutkeime auch andere mit Stannit ausführbare Reduktionen zu beeinflussen vermögen. So wird die Reduktion von Antimon(III)-, Thallium(I)- und Kupfersalzen mit Stannit beschleunigt, wenn Wismutsalze zugesetzt werden, die dann gewissermaßen als Sensibilisatoren wirken. Bei Antimon- und Thalliumsalzen[2]) genügen zur Beschleunigung der Reduktion bereits so kleine Wismutmengen, die für sich allein durch die Stannitreaktion nicht mehr erkennbar sind.

Eine induzierte Reduktion dürfte vermutlich auch bei der Einwirkung von essigsaurem Phenylhydrazin auf Sublimatlösung bei Gegenwart von Silbernitrat vorliegen[3]). $HgCl_2$ wird durch Phenylhydrazin zu Hg_2Cl_2 und in weiterer Folge langsam z. T. bis zu elementarem Quecksilber reduziert. Auf Zusatz von Spuren Silbernitrat erfolgt jedoch momentan eine Schwarzfärbung der Quecksilbersalzlösung unter Abscheidung von fein verteiltem Quecksilber; wahrscheinlich wirken auch hier kleine Mengen von elementarem Silber als Keime für die Abscheidung von Quecksilber.

In einem Zusammenhange mit der vorstehend beschriebenen Erscheinung dürfte eine Beobachtung stehen, die schon viel früher von R. Fresenius[4]) gemacht worden war, daß nämlich die Abscheidung von elementarem Antimon durch Zink viel schneller verläuft und die Erkennung kleinerer Antimonmengen ermöglicht, wenn gleichzeitig Zinn zur Abscheidung gelangt. Wie allgemein bekannt, geht man bei diesem

[1]) F. Feigl und P. Krumholz, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 1138. 1929.
[2]) Nach unveröffentlichten Untersuchungen.
[3]) Nach Versuchen von Herrn H. J. Kapulitzas.
[4]) Z. anal. Ch. 1, 444. 1862.

Versuch so vor, daß man die zu prüfende Lösung gleichzeitig mit einem Stückchen Zink auf ein Platinblech bringt, wobei sich die Gegenwart von Antimon durch einen grauen Belag auf dem Platin bemerkbar macht; war nun in der Antimonlösung Zinn enthalten, so wirkt offenbar das gleichfalls reduzierte Zinn als Kristallisationskeim für die Antimonabscheidung.

Zu den induzierten Fällungen, die sich analytisch auswerten lassen, gehört auch die quantitative Fällbarkeit von Molybdänsulfid aus saurer Lösung bei der Bildung von naszentem Schwefel. Bekanntlich fällt Schwefelwasserstoff aus sauren Molybdatlösungen Molybdänsulfid nur unvollständig aus, eine quantitative Fällung ist nur unter Druck zu erreichen; wird aber in eine angesäuerte Molybdatlösung Schwefelwasserstoff eingeleitet und gleichzeitig eine Jod-Jodkalilösung zugegeben, so entsteht gemäß

$$H_2S + J_2 = 2HJ + S$$

elementarer Schwefel, der offenbar die vollständige Ausfällung von Molybdäntrisulfid herbeizuführen vermag[1]). Eine sehr bemerkenswerte Art der Vervollständigung einer Sulfidfällung durch gleichzeitige Bildung eines anderen Sulfides ist schließlich schon früher von R. Gaze[2]) beim Platinsulfid beschrieben worden. Aus Platin (IV)-Salzen schlägt Schwefelwasserstoff schwarzes Platinsulfid nur unvollständig nieder, weil das Platin in salzsaurer Lösung fast lediglich in Form des komplexen Anions $[PtCl_6]''$ vorliegt und nur insoweit einer Schwefelwasserstoffeinwirkung zugänglich ist, als dem Gleichgewicht der Dissoziation des komplexen Anions gemäß

$$[PtCl_6]'' \rightleftharpoons PtCl_4 + 2Cl'$$

entspricht. Bei Zusatz von 5—10% Mercurichlorid- oder -nitratlösung erfolgt jedoch die Abscheidung von Platinsulfid rasch und vollständig; mit der gleichzeitigen Bildung von Quecksilbersulfid ist demnach auch eine Verschiebung der Gleichgewichtslage obiger Reaktionen verbunden. Das mitgefällte Quecksilbersulfid macht den Platinsulfidniederschlag außerdem noch besser filtrierbar und da es beim Glühen des Bodenkörpers leicht zu entfernen ist, kann diese Art der Platinfällung bei der quantitativen Bestimmung des Platins Verwendung finden.

[1]) F. Feigl, Z. anal. Ch. 65, 25. 1924.

[2]) Apoth. Ztg. 27, 959. 1912; Chem. Ztrblt. 1913 I 464.

7. Über die spezifische Wirksamkeit organischer Verbindungen als Folge bestimmter Atomgruppen.

Das Salzbildungsvermögen organischer Verbindungen ist stets auf die Anwesenheit oder Ausbildung bestimmter saurer Atomgruppen zurückzuführen. Solche salzbildende Gruppen sind die Carboxyl (COOH)-, Hydroxyl (OH)-, Oxim (NOH)- und Imid (NH)-Gruppe, deren Wasserstoffatome häufig durch Metallatome ersetzbar sind.

Eine analytische Auswertung des Salzbildungsvermögens organischer Reagenzien kommt aber nur dann in Frage, wenn die betreffenden Salze sich durch besondere Löslichkeitsverhältnisse oder durch eine vom Reagens verschiedene Farbe auszeichnen; vor allem ist aber eine möglichst weitgehende Beschränkung der Wirksamkeit organischer Verbindungen erwünscht. Wenngleich die genannten sauren Gruppen für eine Salzbildung unerläßlich sind, so kommt auch anderen im Molekül enthaltenen Atomen und Atomgruppen ein wesentlicher Einfluß sowohl auf die Spezifität der Salzbildung als auch auf Farbe und Löslichkeit der in Betracht kommenden Salze zu; dieser Umstand ist deshalb wichtig, weil bekanntlich organische Verbindungen durch Kondensations- und Substitutionsreaktionen weitgehende Veränderungen in ihrem Aufbau erfahren können und damit auch ein Einfluß auf die Eigenschaften von Salzen einhergehen kann. Im Hinblick auf die analytische Auswertung neuer und auf die Verbesserung der Wirksamkeit schon bekannter organischer Reagenzien ist es nun von großer Bedeutung, daß vielfach bestimmten Atomgruppen in Molekülen organischer Verbindungen ein ganz bestimmter Einfluß auf die Löslichkeit, Farbe usw. von Salzen zukommt. Im nachfolgenden seien einige diesbezügliche Beispiele angeführt.

a) Die Nickel-spezifische Atomgruppe —C——C— .
(mit =NOH an jedem C: $\overset{\displaystyle -C}{\underset{NOH}{\Vert}}\!\!-\!\!\overset{\displaystyle C-}{\underset{NOH}{\Vert}}$)

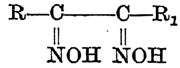
Bekanntlich reagiert nicht nur das Tschugaeffsche Reagens[1]), das Dimethylglyoxim

$$\begin{array}{c} CH_3-\underset{\underset{\displaystyle NOH}{\Vert}}{C}-\underset{\underset{\displaystyle NOH}{\Vert}}{C}-CH_3 \end{array}$$

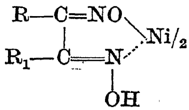
sondern auch zahlreiche andere α-Dioxime[2]) von der allgemeinen Formel

[1]) L. Tschugaeff, Z. anorg. Ch. **46**, 144. 1905; Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 2219. 1908.

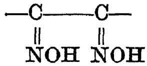
[2]) Vgl. hierzu vor allem G. Ponzio, Chem. Ztrblt. ab 1922.



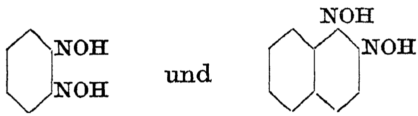
mit Nickelsalzen unter Bildung farbiger, zumeist roter, Niederschläge, die als Innerkomplexverbindungen des Nickels (vgl. S. 34) gemäß



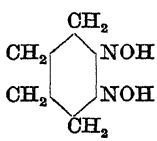
aufzufassen sind. Es scheint also lediglich die Atomgruppierung



zu sein, der die Nickelspezifität zukommt. Aber die Wirkung dieser Gruppe wird nachhaltig beeinflußt durch die Konstitution der Moleküle, welchen diese Gruppe angehört. In Dioximen der Formel



ist die spezifische Wirkung der genannten Gruppe verloren gegangen; so bildet das Dioxim des Naphthochinons nahezu mit allen Metallen braungelbe Niederschläge, in denen es zum Unterschied von Dimethylglyoxim als zweibasische Säure fungiert. Der aromatische Ring hebt demnach die spezifische Wirkung der beiden Oximgruppen auf, dieselbe kehrt aber wieder, wenn die Doppelbindung im aromatischen Ring aufgehoben wird, wie das Cyclohexandiondioxim



zeigt. Diese von O. WALLACH[1]) beschriebene Verbindung liefert ein Nickelsalz, das äußerlich vom Nickeldimethylglyoxim nicht zu unter-

[1]) Lieb. Ann. 437, 148. 1924.

scheiden ist, unter den gleichen Bedingungen entsteht wie dieses und auch analytisch verwertbar ist.

Noch etwas anderes zeigt uns das WALLACHsche Dioxim: Die Unlöslichkeit der Nickelverbindung hängt keineswegs mit der Unlöslichkeit des Dioxims selbst in Wasser zusammen, denn das Cyclohexandiondioxim ist sehr gut wasserlöslich, im Gegensatz zum Dimethylglyoxim, welches ja bekanntlich in alkoholischer Lösung als Reagens verwendet werden muß. Es ist demnach, wie das Beispiel der Dioxim-Reagenzien zeigt, bei Kenntnis und Erhaltung der spezifischen Wirkung bestimmter Gruppen möglich, das Molekül des Reagens durch die Einführung anderer Gruppen oder allgemein auf präparativem Wege so zu verändern, daß der analytische Wert des Reagens verbessert wird. Die Herstellung von wasserlöslichen Nickelreagenzien der Dioximreihe ist demnach lediglich eine Aufgabe der präparativen Chemie.

b) Die Eisen(II)-spezifische Atomgruppe $=\underset{\mathrm{OH}}{\underset{|}{\mathrm{C}}}-\underset{\mathrm{NOH}}{\underset{\|}{\mathrm{C}}}-$ [1].

Organische Verbindungen, welche in offener Kette eine NOH-Gruppe in α-Stellung zu einer enolisierbaren CO-Gruppe enthalten, liefern in mit Natriumacetat gepufferten Lösungen blaue lösliche oder unlösliche Ferrosalze. Diese Reaktionen, im nachfolgenden „Eisenblaureaktion" genannt, sind von außerordentlicher Empfindlichkeit. So konnte F. KRÖHNKE [2]) nach Ausschütteln einer Ferrosalzlösung mit einer Lösung von Isonitrosoacetophenon in Chloroform unter Zusatz von Ammoniak oder Dinatriumphosphat durch eine Blaufärbung des Chloroforms noch 0,06 γ Eisen im Liter erkennen; neuerdings beschrieben J. V. DUBSKÝ und M. KURAŠ [3]) einen überaus empfindlichen Eisennachweis unter Verwendung des wasserlöslichen Diisonitrosoacetons und bezüglich des Isonitrosoacetylacetons hat W. KÜSTER [4]) schon früher darauf hingewiesen, daß damit Eisen noch in einer 0,0075 proz. $FeSO_4$-Lösung nachweisbar ist.

In der nachfolgenden Tabelle 1 sind eine Reihe von Verbindungen angeführt, die auf ihr Verhalten gegenüber Ferrosalzen bei Anwesenheit von Natriumacetat überprüft worden sind.

---

1) Nach unveröffentlichten Untersuchungen (Dissertation F. RAPPAPORT, Wien 1923, Dissertation S. TAUBES, Wien 1924). Vgl. auch F. FEIGL, Österr. Ch. Ztg. **26**, 85. 1923.

2) Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 527. 1927.

3) Vgl. Chem. Ztrblt. **1930** I 1658.

4) Z. physiol. Ch. **155**, 157, 1926.

Tabelle 1.
(In der Tabelle und im weiteren Text ist die Isonitrosogruppe mit I bezeichnet.)

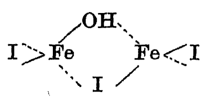
Nr.	Name	Keto / Enol -Formel	Fe-Reaktion	Farbe
1.	I-aceton	$CH_3CO \cdot C(=NOH)H$ $CH_3C(OH) : C(=NOH)$	+	blau
2.	I-aceton-methyl-äther	$CH_3CO \cdot CH(=NOCH_3)$ $CH_3C(OH) : C(=NOCH_3)$	+	,,
3.	Di-I-aceton	$CH(=NOH)CO \cdot CH(=NOH)$ $CH(=NOH)C \cdot (OH) : C(=NOH)$	+	,,
4.	I-acetylaceton	$CHCOC(=NOH)COCH_3$ $CH_3COC(=NOH)C(OH) : CH_2$	+	,,
5.	I-methyl-äthyl-keton	$CH_3COC(: NOH)CH_3$ $CH_2 : C(OH)C(=NOH)CH_3$	+	,,
6.	I-acetessigester	$CH_3CO \cdot C(: NOH)COOR$ $CH_2 : C(OH)C(: NOH) \cdot COOR$	+	,,
7.	Br-I-acetessigester	$BrCH_2CO \cdot C(=NOH)COOR$ $BrCH : C(OH)C(=NOH)COOR$	+	,,
8.	Dibrom-I-acet-essigester	$Br_2CHCOC : (NOH)COOR$ $Br_2C : C(OH)C(: NOH)COOR$	+	rot
9.	Tribrom-I-acet-essigester	$Br_3C \cdot COC : (NOH)COOR$ —	—	—
10.	I-aceton-di-carbon-säure	$ROOC \cdot CH_2COC(=NOH)COOR$ $RO(HO)C : C : C(OH)C(=NOH)COOR$	+	rot
11.	I-acetophenon	$C_6H_5CO \cdot CH(=NOH)$ $C_6H_5C \cdot OH : C(=NOH)$	+	blau
12.	Cl-I-acetophenon	$C_6H_5CO \cdot C(=NOH)Cl$ —	—	—
13.	I-benzalaceton	$C_6H_5CH : CHCO \cdot CH(=NOH)$ $C_6H_5CH : CHC(OH) : C(=NOH)$	+	blau
14.	I-zinnamalaceton	$C_6H_5CH : CH \cdot CH : CHCO \cdot CH(=NOH)$ $C_6H_5CH : CH \cdot CH : CHC : C(=NOH)$ | OH	+	grün
15.	I-benzoyl-aceton	$C_6H_5COC(: NOH)COCH_3$ $C_6H_5COC(: NOH)COH : CH_2$	+	blau
16.	I-benzoyl-essig-ester	$C_6H_5CO \cdot C(: NOH)COOR$	—	—
17.	Benziloxim	$C_6H_3CO \cdot C(: NOH)C_6H_5$	—	—

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	Name	Keto / Enol -Formel	Fe-Reaktion	Farbe
18.	Benzoinoxim	$C_6H_5C \cdot OH \cdot C(:NOH)C_6H_5$	—	—
19.	Dibenzalaceton-oxim	$C_6H_5CH : CH \cdot C \cdot CH : CH \cdot C_6H_5(=NOH)$	—	—
20.	I-Cyanacetamid	$NC \cdot C(NOH) \cdot CONH_2$ $NC \cdot C(NOH) \cdot C(OH) : NH$	+	blau
21.	I-Cyanacetyl-harnstoff	$NC \cdot C(NOH) \cdot CO \cdot NH \cdot CONH_2$ $NC \cdot CH \cdot C(OH) \cdot NH \cdot C(OH)NH$	+	violett

Überblicken wir die in der Tabelle enthaltenen Verbindungen, so wird die Notwendigkeit der Bildung einer Enolgruppe für das Zustandekommen der Eisenblaureaktion dadurch bewiesen, daß I-Benzoylessigester (Nr. 16) und Benzilmonoxim (Nr. 17), bei denen keine Enolisierungsmöglichkeit besteht, auch völlig unwirksam sind und im Acetessigester bei schrittweisem Ersatz der Methylwasserstoffatome durch Brom die Fähigkeit zur Bildung farbiger Fe(II)-salze erst dann aufhört, wenn alle drei Wasserstoffatome durch Brom ersetzt sind (Nr. 9); desgleichen reagiert auch das Cl-I-acetophenon (Nr. 12) mangels einer Enolisierbarkeit nicht, wohl aber das I-Acetophenon, sowie andere Verbindungen, bei denen eine Enolisierung möglich ist. Aus obiger Tabelle ist ferner nach dem Verhalten des Benzoinoxims (Nr. 18) zu entnehmen, daß eine alkoholische OH-Gruppe eine Enolgruppe nicht ersetzen kann. Die Tatsache, daß auch I-Cyanacetamid (Nr. 20) und I-Cyanacetylharnstoff (Nr. 21) (auf Zusatz einiger Tropfen Kalilauge) die Eisenblaureaktion geben, verweist schließlich darauf, daß die für den Eintritt der Eisenblaureaktion erforderliche Enolisierung auch von den Wasserstoffatomen einer NH-Gruppe aus erfolgen kann[1].

Die bei der Eisenblaureaktion entstehenden Verbindungen sind infolge ihrer schleimigen Beschaffenheit und leichten Oxydierbarkeit zumeist schwer rein erhältlich; die Eisenverbindung des Isonitrosoacetophenons (= I) hat die Zusammensetzung $C_{24}H_{19}O_7N_2Fe_3$ und könnte



[1]) Vgl. M. Konrad und A. Schulze, Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 735. 1909.

als Innerkomplexsalz aufgefaßt werden; für die Eisenverbindung des I-Methyläthylketons ist nach W. KÜSTER (l. c.) die Formel eines NH_4-Salzes einer Tri[nitrosomethyläthylketon]-eisen(II)säure, $(NH_4)[Fe(C_4H_6NO_2)_3]$, mit innerkomplexem Anion anzunehmen. An welche der beiden sauren Gruppen das Eisen mittels einer Haupt- und an welche es mittels einer Nebenvalenz gebunden ist, läßt sich kaum entscheiden; die Tatsache, daß der I-Aceton-methyläther $CH_3 \cdot COCH\ (NOCH_3)$ in alkalischer Lösung (in welcher der Äther beständig ist), mit Eisensalzen reagiert, verweist jedenfalls auf eine Gleichwertigkeit der beiden Bindungsmöglichkeiten hinsichtlich der blauen Eisensalze. Wesentlich für die Eisenblaureaktion dürfte daher der innerkomplexe Einbau des Eisens zwischen Sauerstoffatomen sein, wofür auch der Umstand spricht, daß Acetyl- und Benzoylbrenztraubensäureäthylester

$$CH_3COCH_2CO \cdot COOC_2H_5 \quad \text{und} \quad C_6H_5COCH_2CO \cdot COOC_2H_5$$

sowie Mesityloxalsäure $(CH_3)_2C:CH \cdot COCH_2CO \cdot COOH$ und deren Ester, demnach Verbindungen *ohne* NOH-Gruppe, aber mit zweifacher Enolisierungsmöglichkeit in ringschlußfähiger Stellung, gleichfalls blaue bis tiefblaue Niederschläge mit acetatgepufferten Fe(II)-salzen liefern.

c) Die bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff Thallium-spezifische Atomgruppe —CO—CH_2—CO—[1].

Die nachstehenden Untersuchungen seien angeführt, weil sie einen Einblick in eine durch Komplexbildung erzwungene, eigenartige Enolisierung bestimmter Ketone vermitteln, die dem sehr empfindlichen und spezifischen Schwefelkohlenstoffnachweis nach E. KUROWSKI[2]) zugrunde liegt.

Bei der Vereinigung von Thallium-acetylacetonat und Schwefelkohlenstoff in indifferenten Lösungsmitteln entsteht ein orangeroter Niederschlag bzw. eine Gelbfärbung, die den Nachweis von einem Teil Schwefelkohlenstoff in einem Liter Benzol gestattet. Ähnliche farbige Verbindungen entstehen aber auch, wenn andere Thallium-enolate oder Thalliumcarbonat und Ketone in indifferenten Lösungsmitteln mit Schwefelkohlenstoff erwärmt werden. Die nachstehende Tabelle 2 enthält diesbezüglich untersuchte Ketone nebst der Angabe, ob Salzbildung mit Thallium und Schwefelkohlenstoff besteht.

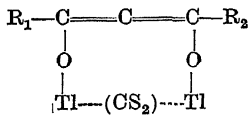
[1]) F. FEIGL und E. BÄCKER, Monatsh. Ch. **49**, 401. 1928.

[2]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 1079. 1910.

Die Verbindungen der Thalliumenolate mit Schwefelkohlenstoff sind gegen verdünnte Säuren und Basen beständig und bestehen nach der Analyse durchweg aus 2 Atomen Thallium, einem Äquivalent des betreffenden Diketons und einem Molekül Schwefelkohlenstoff. Da bei der Einwirkung von reinem Thallium-acetylacetonat auf Schwefelkohlenstoff nach Entfernung des Niederschlages im Filtrat kein Thallium, wohl aber mittels der Ferrichloridreaktion Acetylaceton nachweisbar ist, dürfte für die Bildung der Schwefelkohlenstoffverbindungen nachfolgende Reaktionsgleichung zu Recht bestehen:

$$2\,R_1\cdot C(OTl):CH\cdot CO\cdot R_2 + CS_2 = R_1R_2C_4O_2S_2Tl_2 + R_1\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot R_2$$

Darstellung und Verhalten der gemäß vorstehender Umsetzung entstehenden Verbindungen spricht für folgende Koordinationsformel:



Daß die darin angenommene 2-fache Enolisierung von der zwischen den CO-Gruppen befindlichen Methylengruppe aus erfolgt, beweist der Umstand, daß nur β-Diketone mit intakter Methylengruppe, wie das Dibenzoylmethan, analoge Verbindungen liefern. Wenn aber die doppelte Enolisierung durch Einführung einer Methylgruppe in die mittelständige Methylengruppe (s. Tabelle Nr. 2 und 6) unmöglich gemacht ist, so sind zwar einseitige Thallium-enolate, aber keine Di-thallium-Schwefelkohlenstoffverbindungen mehr erhältlich. Die in der Überschrift angegebene Atomgruppe darf demnach bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff als spezifisch für Thallium gelten; eine analytische Auswertung war bisher wegen zu geringer Empfindlichkeit der Reaktion mit Thallium nicht möglich, was aber eine Verbesserung nicht ausschließt.

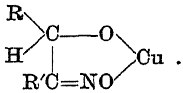
Bemerkenswert an den angeführten Ergebnissen erscheint vor allem der Umstand, daß bei Ketonen, die mit Thallium (und anderen Metallen) lediglich Monoenolsalze bilden, durch Komplexsalzbildung die Entstehung von Dienolaten erzwungen wird. Es liegt demnach ein Beispiel für die Entstehung abnormaler Verbindungstypen infolge Komplexsalzbildung vor, eine Erscheinung, die nicht vereinzelt ist und die analytisch von Bedeutung sein kann.

Tabelle 2

Nr.	Verwendetes Keton		Tl-Salz	Verbindung mit CS_2	
	Name	Formel		Formel	Farbe
1.	Acetylaceton . .	$CH_3COCH_2COCH_3$	$C_5H_7O_2Tl$	$C_6H_6O_2S_2Tl_2$	orange
2.	Monomethyl-acetylaceton .	$CH_3COCH(CH_3)COCH_3$	$C_6H_9O_2Tl$	keine CS_2-Verbindung	—
3.	Pentanolon (4, 2)	$CH_3CHOHCH_2COCH_3$	—	keine CS_2-Verbindung	—
4.	Benzoylaceton .	$C_6H_5COCH_2COCH_3$	$C_{10}H_9O_2Tl$	$C_{11}H_8O_2S_2Tl_2$	rot
5.	Benzoylaceton-anil	$CH_3CCH_2COC_6H_5$ ‖ NC_6H_5	—	keine CS_2-Verbindung	—
6.	Monomethyl-benzoylaceton	$C_6H_5COCH(CH_3)COCH_3$	$C_{11}H_{11}O_2Tl$	keine CS_2-Verbindung	—
7.	Dibenzoyl-methan . . .	$C_6H_5COCH_2COC_6H_5$	$C_{15}H_{11}O_2Tl$	$C_{16}H_{10}O_2S_2Tl_2$	rot
8.	Acetessigester .	$CH_3COCH_2COOC_2H_5$	—	$C_7H_8O_3S_2Tl_2$	gelb
9.	Benzoylessig-ester	$C_6H_5COCH_2COOC_2H_5$	—	$C_{12}H_{10}O_3S_2Tl_2$	orange
10.	Malonester . . .	$C_2H_5OCOCH_2COOC_2H_5$	—	keine CS_2-Verbindung	—
11.	Diacetbernstein-säure-diäthyl-ester	$C_2H_5CO_2CH—CHCO_2C_2H_5$ | | CH_3CO $COCH_3$	nicht isolierbar	keine CS_2-Verbindung	—
12.	Acetylbrenz-traubensäure-äthylester . .	$CH_3COCH_2COCO_2C_2H_5$	$C_7H_9O_4Tl$	nicht isolierbar	rot
13.	Benzoylbrenz-traubensäure-äthylester . .	$C_6H_5COCH_2COCO_2C_2H_5$	$C_{12}H_{11}O_4Tl$	nicht isolierbar	rot
14.	Oxalessigester .	$C_2H_5CO_2COCH_2CO_2C_2H_5$	$C_8H_{11}O_5Tl$	nicht isolierbar	rot
15.	Diacetyl	$CH_3COCOCH_3$	—	keine CS_2-Verbindung	—
16.	Acetonylaceton .	$CH_3COCH_2CH_2COCH_3$	—	keine CS_2-Verbindung	—

d) Die Kupfer-spezifische Atomgruppe $>\underset{OH}{C}-\underset{NOH}{C}-$ [1].

Während die in der Überschrift angeführte Atomgruppe mit einer enolischen OH-Gruppe gegenüber Fe(II)-salzen reaktionsfähig ist, und mit diesen blaue Innerkomplexverbindungen liefert, ist die gleiche Atomgruppe mit einem alkoholischen OH-Rest unwirksam gegenüber Eisen(II)-salzen, aber von spezifischer Wirkung gegenüber Kupfer. Verbindungen von der allgemeinen Formel RCH(OH)C(NOH)R′ (sog. Acyloinoxime) verhalten sich diesem Element gegenüber als zweibasische Säuren und liefern grüne, wasserunlösliche Kupfersalze von der Zusammensetzung



In nachstehender Tabelle 3 sind die Kupfersalze einiger Acyloinoxime eingetragen und deren Verhalten gegenüber Ammoniak vermerkt; im Anschluß daran seien einige Folgerungen über Gruppeneinflüsse gezogen.

Aus der Tabelle 3 ist zu entnehmen, daß als kupfer-spezifische Gruppe in den Acyloinoximen lediglich die Atomgruppe

$$>C(OH) \cdot C(NOH)-$$

anzusprechen ist. Durch diese zweibasische Gruppe ist bereits die Wasserunlöslichkeit und Farbe der Kupfersalze festgelegt, denn eine Variation der Radikale R und R′ bewirkt diesbezüglich keinerlei Veränderung; ein Einfluß dieser Radikale macht sich lediglich bemerkbar im Verhalten der Kupfersalze gegenüber Ammoniak. Es besteht offenbar Unlöslichkeit in Ammoniak (bzw. Unfähigkeit zur Ammoniakaddition), wenn R und R′ imstande sind, das Kupferatom koordinativ abzusättigen, wodurch die entsprechenden Kupferverbindungen den Charakter von Innerkomplexsalzen erhalten. Hierzu sind aromatische Radikale stets geeignet und zwischen symmetrischen und asymmetrischen Acyloinoximen besteht kein Unterschied. Substitution im C_6H_5-Rest des Benzoinoxims (Nr. 12, 13, 14, 17, 18, 19, 20) ist ohne Einfluß und das Verhalten des Phenyl-oxäthenyl-amidoximes (Nr. 15) zeigt, daß eine C_6H_5-Gruppe offenbar koordinativ dieselbe Rolle zu spielen vermag, wie eine NH_2-Gruppe. Unter den aliphatischen Acyloinoximen befinden sich

[1]) F. Feigl, G. Sicher und O. Singer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58, 2294. 1925.

Tabelle 3.

Nr.	Name der Verbindung	Cu-Salz, grün, wasserunlöslich und in Säuren zersetzlich	Verhalten gegen NH_3
1	Fructose-oxim	CH_2——$C \cdot [CH \cdot OH]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ $O \cdot Cu \cdot O \cdot N$ oder $CH_2(OH) \cdot C$——$CH \cdot [CH \cdot OH]_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ $N \cdot O \cdot Cu \cdot O$	lösl.
2	Acetol-oxim	$H \cdot CH$——$C \cdot CH_3$ $O \cdot Cu \cdot O \cdot N$	lösl.
3	Acetoin-oxim	$CH_3 \cdot CH$——$C \cdot CH_3$ $O \cdot Cu \cdot O \cdot N$	lösl.
4	Propioin-oxim	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH$——$C \cdot CH_2 \cdot CH_3$ $O \cdot Cu \cdot O \cdot N$	lösl.
5	n-Butyroin-oxim . . .	$CH_3 \cdot [CH_2]_2 \cdot CH$——$C \cdot [CH_2]_2 \cdot CH_3$ $O \cdot Cu \cdot O \cdot N$	lösl.
6	n-Valeroin-oxim . . .	$CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH$——$C \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$ $O \cdot Cu \cdot O \cdot N$	unlösl.
7	n-Capronoin-oxim . .	$CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH$——$C \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$ $O \cdot Cu \cdot O \cdot N$	unlösl.
8	Oenanthoin-oxim . . .	$CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH$——$C \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ $O \cdot Cu \cdot O \cdot N$	unlösl.
9	Diphenyl-acetoin-oxim	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH$——$C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ $O \cdot Cu \cdot O \cdot N$	unlösl.
10	Benzoin-oxim	$C_6H_5 \cdot CH$——$C \cdot C_6H_5$ $O \cdot Cu \cdot O \cdot N$	unlösl.
11	Furoin-oxim	$C_4H_3O \cdot CH$——$C \cdot C_4H_3O$ $O \cdot Cu \cdot O \cdot N$	unlösl.
12	Anisoin-oxim	$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH$——$C \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ $O \cdot Cu \cdot O \cdot N$	unlösl.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Nr.	Name der Verbindung	Cu-Salz, grün, wasserunlöslich und in Säuren zersetzlich	Verhalten gegen NH_3
13	Cuminoin-oxim	$(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH$—$C \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$ | $O \cdot Cu \cdot O \cdot N$	unlösl.
14	Piperonyloin-oxim . .	$CH_2<^{O}_{O}>C_6H_3 \cdot CH$—$C \cdot C_6H_3<^{O}_{O}>CH_2$ | $O \cdot Cu \cdot O \cdot N$	unlösl.
15	Phenyloxäthenylamid-oxim	$C_6H_5 \cdot CH$—$C \cdot NH_2$ | $O \cdot Cu \cdot O \cdot N$	schwer lösl.
16	Benzfuroin-oxim . . .	$C_6H_5 \cdot CH$—$C \cdot C_4H_3O$ | $O \cdot Cu \cdot O \cdot N$	unlösl.
17	Benzanisoin-oxim . .	$C_6H_5 \cdot CH$—$C \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ | $O \cdot Cu \cdot O \cdot N$	unlösl.
18	Cumin-anisoin-oxim .	$(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH$—$C \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ | $O \cdot Cu \cdot O \cdot N$	unlösl.
19	p-Dimethylamino-benzoin-oxim . . .	$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH$—$C \cdot C_6H_5$ | $O \cdot Cu \cdot O \cdot N$	unlösl.
20	p-Chlor-p′-dimethyl-amino-benzoin-oxim	$Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH$—$C \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ | $O \cdot Cu \cdot O \cdot N$	unlösl.
21	Phenyl-benzoin-oxim .	$(C_6H_5)_2C$—$C \cdot C_6H_5$ | $O \cdot Cu \cdot O \cdot N$	lösl.
22	Benzyl-benzoin-oxim .	$^{C_6H_5}_{C_6H_5 \cdot CH_2}>C$—$C \cdot C_6H_5$ | $O \cdot Cu \cdot O \cdot N$	lösl.

Verbindungen, deren Kupfersalze gleichfalls in Ammoniak unlöslich sind; es wäre demnach auch an eine Koordinationsfähigkeit mehrgliedriger aliphatischer Reste zu denken. Jedenfalls hat die Ammoniakunlöslichkeit von Kupfer-Acyloinoximsalzen mit einem Beschwerungseinfluß der Radikale R und R′ nichts zu tun, sondern dürfte nur auf deren Koordinationsfähigkeit zurückzuführen sein; das zeigt sich im Verhalten des Phenyl- und des Benzyl-benzoinoxims (Nr. 21, 22). Die Kupfersalze dieser Verbindung sind trotz der Hochatomigkeit des anionischen Bestandteiles in Ammoniak löslich, während Kupfersalze mit viel kleineren Anionen in Ammoniak unlöslich sind. In den beiden letztgenannten Acyloinoximen wird die Ammoniaklöslichkeit verständlich durch die Annahme eines Affinitätsausgleiches zwischen den aromatischen Radikalen, die am gleichen Kohlenstoffatom gebunden sind, wodurch diese ihre Fähigkeit verlieren, das Kupferatom koordinativ abzusättigen.

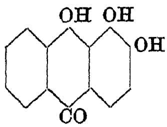
Sofern Unlöslichkeit und Komplexbildung in den Kupfersalzen von Acyloinoximen auf verschiedene Gruppeneinflüsse zurückgeführt werden soll, läßt sich demnach sagen, daß für einen Beschwerungseffekt die CH(OH)C(NOH)-Gruppe, für einen Komplexierungseffekt aber die beiden darangeschlossenen Radikale in Betracht zu ziehen sind. Sämtliche in der Tabelle 3 angegebenen Acyloinoxime reagieren lediglich mit Kupfer, nicht aber mit anderen Metallen, ihre Wirkung ist demnach streng spezifisch und die quantitative Fällbarkeit von Kupfersalzen aus ammoniakalischer Lösung mittels Benzoinoxim zeigt deutlich die Abhängigkeit der spezifischen Wirkung von bestimmten Gruppeneinflüssen.

e) Über das Verhalten von Oxyanthrachinonen.

Bei der Besprechung der Innerkomplexverbindungen ist darauf hingewiesen worden, daß zu diesen aus mehrfachen Gründen auch der Farbstoff Alizarin gehört. Es scheint deshalb naheliegend, daß die Fähigkeit des Alizarins zur Innerkomplexbildung auch bei dessen Salzen zur Geltung kommen müsse, von denen das Aluminiumsalz besonderes Interesse verdient, weil dessen Bildung bei einem sehr empfindlichen Nachweis in Betracht zu ziehen ist. Bei der Behandlung von Aluminiumhydroxyd mit einer ammoniakalischen Lösung von Alizarin entsteht eine rotviolette, nicht auswaschbare Anfärbung, bei der Fällung von Aluminiumchlorid mit dem Monokaliumsalz des Alizarins ein braunroter

Niederschlag von der Zusammensetzung $Al(C_{14}H_7O_4)_3$[1]. Analoge Eisen- und Chromsalze sind auf gleiche Weise hergestellt worden. Solche Verbindungen sind vermutlich auch in den bei der Türkischrotfärberei gebildeten Farblacken enthalten; in diesen befinden sich allerdings noch zweiwertige Metalle (zumeist Calcium, ferner Oxyfettsäuren in einer noch nicht völlig aufgeklärten Bindung[2]), der sie ihre intensive Farbe und Säureechtheit verdanken, wobei nach W. Biltz[3]) auch der kolloide Zustand von Beize und Farbstoff eine erhebliche Rolle zu spielen scheint.

Dem oben angeführten Al-Alizarinat, das in Ammoniak löslich ist und unlösliche Calciumsalze (z. B. $Al_2Ca(C_{14}H_6O_4)_6$) zu liefern vermag, könnte ein innerkomplexes Anion zugrunde gelegt werden. Für eine Beteiligung der CO-Gruppe bei der Farbgebung spricht jedenfalls der Umstand, daß das Desoxyalizarin



unter vergleichbaren Bedingungen mit Aluminium keine farbigen Verbindungen liefert. Eine Koordination am Sauerstoffatom der CO-Gruppe erscheint auch nach dem Verhalten des 1-Oxy- und 2-Oxyanthrachinons gegenüber ammoniakalischen Kupfersalzlösungen wahrscheinlich, denn lediglich durch die erstgenannte Verbindung erfolgt vollständige Entfärbung der blauen Lösung unter Bildung eines rotvioletten Niederschlages. Es dürfte aber nicht angängig sein, bloß aus der intensiven Farbe der Aluminiumverbindung auf eine Komplexbindung zu schließen, denn Farbvertiefung tritt nahezu bei allen Polyoxyanthrachinonen unabhängig von der Stellung der OH-Gruppen bei der Salzbildung auf. Sofern Oxyanthrachinone in Alkalien löslich sind, erfolgt fast stets eine Farbvertiefung, die durch Säuren rückgängig gemacht werden kann[4]. Ob die Farbvertiefung lediglich auf die Salzbildung der Oxyanthrachinone

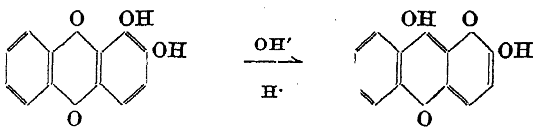
[1]) R. Möhlau, Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 443. 1913; R. Möhlau und H. Steinig, Z. Farben- u. Textilchemie, 1904, 273. In diesen beiden Arbeiten eingehende Literaturangaben über die Alizarinlackfarben.

[2]) F. Kornfeld, Ch. Ztg. 42, 29, 58. 1912.

[3]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 38, 4143. 1905.

[4]) Eine Ausnahme machen das 1,7- und das 1,8-Dioxyanthrachinon, bei deren Lösung in Alkalien keine Umfärbung erfolgt. Vgl. J. Houben, Das Anthrazen und die Anthrachinone. Leipzig 1929, S. 368.

zurückzuführen ist, oder ob hierbei außerdem noch eine Umlagerung gemäß



erfolgt, läßt sich noch nicht entscheiden. Die gute Übereinstimmung der von R. Meyer und O. Fischer[1]) bestimmten Lage der Absorptionsbanden von 2-Oxy- und 1,2-Oxyanthrachinon in alkalischer Lösung spricht jedenfalls für einen maßgeblichen Einfluß der Salzbildung auf die Farbe.

Bemerkenswert ist, daß die 1—2-, 1—3-, 1—4-, 2—3-, 1—5- und 1—7-Dioxyanthrachinone aus pyridinisch-ammoniakalischen Lösungen von frisch gefälltem (mit Aceton gewaschenem) Aluminiumhydroxyd aufgenommen werden, wobei farbige Körper entstehen, die gegen Aceton resistent sind, während sie bei Digestion mit heißem Ammoniak farblos werden, indem sie entweder in Lösung gehen oder den Farbstoff abgeben. Möglicherweise handelt es sich hierbei um Adsorptionsvorgänge, die einer Salzbildung vorausgehen. Mit Sicherheit wird man eine Salzbildung annehmen können, wenn durch Zusatz von ammoniakalischer Oxyanthrachinonlösung zur Lösung von Natrium-Aluminiumtartrat (das gegen Ammoniak beständig ist) Niederschlag oder Farbumschlag entsteht; dies ist der Fall bei:

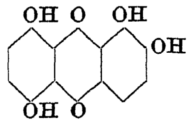
1,2-Dioxyanthrachinon	Farbumschlag violett—rot (in konz. Lösungen Niederschlag)
2,3-Dioxyanthrachinon	Farbumschlag blau—rot (in konz. Lösungen Niederschlag)
1,4-Dioxyanthrachinon	violetter Niederschlag
1,2,3 Trioxyanthrachinon	Farbumschlag grünbraun—violett
1,2,3-Trioxybenzophenon	Farbumschlag

Die zuletzt angeführte Verbindung zeigt, daß die Anwesenheit schon einer CO-Gruppe zur Verbindungsbildung mit Aluminium ausreicht.

Kann demnach die Bildung von Innerkomplexverbindungen bei Salzen des Alizarins selbst nicht als sicherstehend gelten, so verdienen spezifische Affinitätswirkungen von Oxyanthrachinonen gegenüber den dreiwertigen Metallen und seltenen Erden alle Beachtung. So ist das 1-Oxyanthrachinon in seiner gesättigten Lösung nur reaktionsfähig mit Beryllium-, nicht aber mit Aluminiumion und gestattet den Nachweis von 20 γ

[1]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 85. 1913.

Beryllium neben der 100fachen Menge Aluminium[1]). Desgleichen reagiert 1,3-Dioxyanthrachinon in nicht zu konzentrierter Lösung lediglich mit Calcium-, nicht aber mit Strontium- und Bariumion unter Bildung eines feinkristallinischen Niederschlages. Das Chinalizarin



werden wir im praktischen Teil dieses Buches als empfindliches Reagens für Beryllium und Magnesium erwähnt finden. Das Histazarin (2,3-Dioxyanthrachinon) kann zur mikrochemischen Feststellung der Wasserhärte dienen[2]). Eine in saurer Lösung beständige Zirkon-Alizarinverbindung (deren Konstitution noch nicht bekannt ist), ermöglicht einen spezifischen Nachweis von Fluor und Zirkon (vgl. S. 317). Die Farbveränderung, welche zahlreiche ortho-Oxyanthrachinone in konzentrierter schwefelsaurer Lösung durch Borsäurezusatz erfahren[3]), ist wahrscheinlich ebenfalls auf die Bildung innerkomplexer Bor-Oxyanthrachinonverbindungen zurückzuführen, welche vielleicht den Boressigsäureverbindungen (vgl. S. 38) analog konstituiert sind.

Die bisher angeführten Beispiele dürften zeigen, daß eine eingehendere Untersuchung über das Verhalten der zahlreichen Oxyanthrachinone noch manche spezifische und daher analytisch auswertbare Wirksamkeit zutage fördern dürfte.

f) Die Silber-spezifische NH-Gruppe.

Zahlreiche organische Verbindungen, welche eine NH-Gruppe enthalten, setzen sich in wäßriger Lösung mit Silber- oder Quecksilbersalzen zu unlöslichen Verbindungen um, indem der Imidwasserstoff durch ein Silberatom oder durch ein Quecksilberäquivalent ersetzt wird; analoge Verbindungen mit anderen Metallen sind weitaus seltener und niemals auf so einfache Weise darstellbar. Diese selektive Wirkung der NH-Gruppe beruht offenbar auf einer besonderen Bindefestigkeit zwischen dem Stickstoff- und dem Silber- bzw. Quecksilberatom; sie verweist darauf, daß wir silberspezifische Reagenzien unter organischen Verbindungen, die eine

[1]) Nach Versuchen von Herrn P. Krumholz.

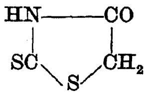
[2]) F. Feigl, Mikrochemie 7, 8. 1929.

[3]) F. Feigl und P. Krumholz, Mikrochemie, Pregl-Festschrift, 1929, 77.

NH-Gruppe besitzen, zu suchen haben, um so mehr, als derartige Silberverbindungen häufig auch in Ammoniak oder Säuren unlöslich sind, was für eine analytische Auswertung besonders ins Gewicht fällt.

Als ein brauchbares Silberreagens hat sich das p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin erwiesen, das außer seiner spezifischen Wirkung auch den Vorteil einer außerordentlichen Empfindlichkeit besitzt; es ist ein Derivat des leicht zugänglichen Rhodanins, von dem ausgehend wir die weitgehende Unabhängigkeit einer spezifischen Gruppenwirkung studieren können. Einige diesbezügliche Untersuchungen[1]) seien auch deshalb angeführt, weil sie für den experimentellen Nachweis einer spezifischen Gruppenwirkung von Interesse sind.

Das Rhodanin

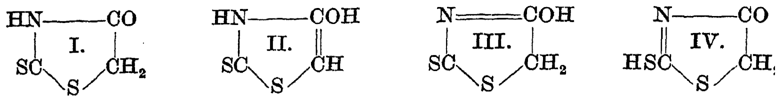


liefert mit Silber- und Quecksilbersalzen in salpetersaurer-wäßriger Lösung weißgelbe Niederschläge; dieselben bestehen beim Silber aus formelreinem Silberrhodanin; beim Quecksilber scheint außer der Salzbildung noch die Bildung von Sulfosalzen zu erfolgen. Mit Ausnahme von Gold-, Platin-, Palladium-[2]) und Cuprosalzen, die ja auch sonst in ihren Reaktionsverhältnissen den Silbersalzen sehr ähnlich sind, liefern andere Metallsalze mit Rhodanin in salpetersaurer Lösung keine Niederschläge; das Rhodanin zeigt also in saurer Lösung hinsichtlich seiner Fähigkeit zur Salzbildung eine weitgehende Spezifität. Dieselbe verschwindet aber augenblicklich, wenn in alkalischer Lösung gearbeitet wird, denn dann entstehen mit nahezu sämtlichen Metallsalzen rhodaninhaltige Niederschläge, die sich zum Teil mehr oder weniger schnell unter Sulfidbildung zersetzen. Das verschiedene Verhalten des Rhodanins in saurer oder alkalischer Lösung verweist entweder auf eine verschiedene Stabilität der Salze gegenüber $H^{\cdot}$-Ionen oder, was wahrscheinlicher ist, auf eine verschiedene Konstitution und eine damit zusammenhängende verschiedene Wirksamkeit des Rhodanins. Bekanntlich sind enolisierbare Verbindungen in alkalischen Lösungen durch Alkalisalzbildung sehr häufig in den tautomeren Enolformen stabilisiert; im Rhodanin wären zur Stammform (I) die tautomeren Enol- bzw. Sulfhydratformen II—IV

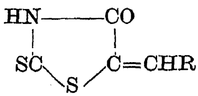
[1]) Dissertation N. Urmann, Wien 1928; Dissertation H. Pollak, Wien 1928.

[2]) Nach Versuchen von Herrn E. Rajmann scheint eine Additionsverbindung zwischen $PdCl_2$ und Benzylidenrhodanin zu bestehen.

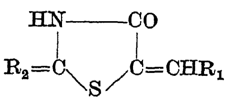
möglich, die durch Abwanderung eines H-Atomes entstehen könnten.



Demgemäß ließe sich das Salzbildungsvermögen des Rhodanins mit Silber entweder darauf zurückführen, daß in saurer Lösung das Gleichgewicht zwischen I und II—IV so weit zugunsten der Form I liegt, daß lediglich die silberspezifische NH-Gruppe zur Geltung gelangt, oder, daß auch in saurer Lösung die Konzentration der salzbildenden OH- bzw. SH-haltigen Formen noch ausreichend ist, um das Löslichkeitsprodukt des Silbersalzes erreichen zu lassen. Eine Entscheidung darüber läßt sich nun dadurch erbringen, daß das Rhodaninmolekül durch schrittweise Substitution so verändert wird, daß die einzelnen Enolisierungsmöglichkeiten fortfallen. Bei Derivaten des Rhodanins mit der allgemeinen Formel

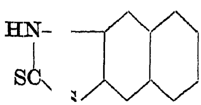


($R = CH_3$, C_6H_5, $CH{=}CH \cdot C_6H_5$, $C_{10}H_6 \cdot OH$, $C_6H_4NH_2$, NOH) ist eine Enolisierung, die zu Verbindungen von dem Typus II führen könnte, unmöglich; derartige Verbindungen verhalten sich nun hinsichtlich der Bildung unlöslicher Niederschläge wie die Stammform Rhodanin. Ganz das gleiche gilt für Derivate von der allgemeinen Formel



$R_1{=}CH_3$, C_6H_5, NOH etc.
$R_2{=}C_6H_5 \cdot NH{-}N{=}$, $C_6H_5 \cdot N{=}$,

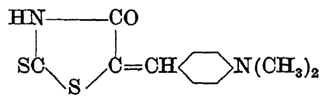
wodurch erwiesen ist, daß die Notwendigkeit einer Annahme tautomerer Formen nach II und IV bei der Salzbildung nicht besteht. Schließlich zeigt die Verbindung



die sich ebenso wie die Stammverbindung verhält, daß auch eine Enolform nach III zur Salzbildung nicht erforderlich ist. Somit bleibt in allen Rhodaninderivaten, so weitgehend das Molekül auch durch Ein-

führung neuer Bestandteile verändert wird, die silberspezifische Wirkung der NH-Gruppe erhalten[1]).

Der Umstand, daß eine spezifische Gruppenwirkung, wie aus dem bisherigen hervorgeht, trotz verschiedenster Änderungen am Molekül erhalten bleibt, ist analytisch von außerordentlicher Bedeutung, denn es bietet sich dadurch die Möglichkeit, durch Einführung neuer Substituenten in eine organische Verbindung deren analytische Brauchbarkeit günstig zu beeinflussen, sei es durch die Einführung farbgebender, sei es durch die löslichkeitsbegünstigender oder erschwerender Gruppen, sei es durch beides zusammen. Im vorliegenden Falle hat die leichte Kondensation des Rhodanins mit p-Dimethylaminobenzaldehyd zum p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin



geführt, das einen empfindlichen und spezifischen Silbernachweis ermöglicht (vgl. S. 125).

8. Löslichkeitsbeeinflussung durch Gruppenwirkung.

Voraussetzung für die Aufnahme eines Stoffes durch einen anderen ist die Möglichkeit einer völligen Durchdringung und Mischbarkeit, denn die Definition einer echten Lösung beinhaltet ja die Aufhebung von Phasenunterschieden.

Betrachten wir die Löslichkeit von flüssigen, festen und gasförmigen Stoffen, so sollte zunächst bei Flüssigkeiten von annähernd gleichem spezifischen Gewicht eine Mischbarkeit am wahrscheinlichsten sein, da bei solchen die Unterschiede in den Bewegungszuständen der Moleküle am geringsten sind. Da wir nun einerseits Flüssigkeiten kennen, die durchaus unvermischbar sind, andererseits feste Stoffe, die sich in Flüssigkeiten mit Leichtigkeit lösen, so verweist diese Tatsache darauf, daß die

[1]) Ein Beweis dafür, daß in saurer Lösung ein etwaiges Gleichgewicht I → II, I → III und I → IV weitgehend zugunsten von I liegen müsse, läßt sich auch dadurch erbringen, daß das Rhodanin acetyliert und hernach auf das Verhalten gegenüber Phenylhydrazin geprüft wird. Im Falle einer Acetylierung in der NH-Gruppe stand zu erwarten, daß in der intakten CO-Gruppe ein Hydrazinrest einführbar ist, während dies in einer acetylierten Enolgruppe unmöglich ist. Diesbezügliche Versuche führten zu kristallinischen Hydrazonen, wodurch die Austauschfähigkeit des NH-Wasserstoffes auch gegen den CH_3-CO-Rest sichergestellt ist.

Löslichkeit von Stoffen vor allem in einer gewissen Ähnlichkeit zwischen Lösungsmittel und zu Lösendem begründet sein dürfte. Eine Auflösung wird offenbar dann erfolgen können, wenn die Unterschiede in Art, Aufbau und Größe von Molekülen gering sind, oder eine Möglichkeit besteht, derartige Unterschiede auszugleichen. Dies kann nun dadurch geschehen, daß der zu lösende Stoff Moleküle des Lösungsmittels bindet und dadurch dem Lösungsmittel selbst ähnlicher wird. Wir bezeichnen die Anlagerung von Lösungsmittelmolekülen an den gelösten Stoff als Solvatation, im speziellen Fall der wäßrigen Lösung als Hydratation.

Nach der zuerst von P. Lenard[1]) ausgesprochenen Ansicht gibt es überhaupt keine Auflösung eines Stoffes ohne gleichzeitige Solvatation; jeder Lösungsprozeß ist demnach als chemischer Vorgang zu betrachten, der zur Bildung von in Lösung stabilen Solvaten führt. Schon der Umstand, daß zahlreiche Stoffe beim Auskristallisieren aus einem Lösungsmittel, z. B. aus Wasser oder Alkohol, Lösungsmittelmoleküle auch im festen Zustand als Kristallwasser oder Kristallalkohol festzuhalten vermögen, weist auf die chemische Natur des Lösungsvorganges hin. Es sei jedoch gleich bemerkt, daß zahlreiche in Wasser gut lösliche Stoffe (z. B. Natriumchlorid) ohne Wasser kristallisieren und daß andererseits auch unlösliche Verbindungen, z. B. $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$ oder $NH_4PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 12H_2O$ wasserhaltig sind, so daß es nicht statthaft ist, aus einem Kristallwassergehalt auf den Grad der Hydratation in Lösungen bzw. auf Löslichkeit selbst zu schließen.

Als instruktives Beispiel für die chemische Natur des Lösungsvorganges sei angeführt, daß nach R. Wright[2]) die Löslichkeit von Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Kaliumbromid und Kaliumnitrat in 50proz. Alkohol durch Zusatz von Benzol, Tetrachlorkohlenstoff oder Essigester bedeutend erhöht wird; so steigt die Löslichkeit von Natriumchlorid in 100 g 50proz. Alkohol von 6,4 auf 13,4 g, wenn das Wasser-Alkohol-Gemisch mit Tetrachlorkohlenstoff geschüttelt wird. Diese Tatsache findet ihre Erklärung darin, daß im Wasser-Alkohol-Gemisch Solvate vorliegen, denen durch Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff Alkohol entzogen wird, wonach dann mehr Wassermoleküle zur Lösung von Natriumchlorid verfügbar werden. Andererseits löst sich auch Tetrachlorkohlenstoff in einem Wasser-Alkohol-Gemisch weitaus besser, wenn

[1]) Ann. Physik 47, 475. 1915.

[2]) J. chem. Soc. London 1926, 1203; Chem. Ztrblt. 1926 II 1820.

Natriumchlorid zugegen ist; in diesem Falle wird wieder dem Alkohol-Wasser-solvat durch das Natriumchlorid Wasser entzogen, wodurch die Konzentration des für die Lösung von Tetrachlorkohlenstoff verfügbaren freien Alkohols erhöht wird.

Wenngleich, wie schon früher bemerkt, aus dem Wassergehalt einer festen Verbindung keine Schlüsse auf einen bestimmten Hydratationsgrad in Lösung und auf Löslichkeit überhaupt gezogen werden dürfen, so erscheint es doch bemerkenswert, daß bei wasserfreien und wasserhaltigen Verbindungen gleicher Art die letzteren sich häufig durch eine bedeutendere Löslichkeit auszeichnen. So ist $MgSO_4 \cdot 5H_2O$ wesentlich löslicher als das wasserfreie Salz $MgSO_4$.

R. Weinland und F. Ensgraber[1]) konnten bei Verbindungen $[Fe(SO_4)_2]R$ ($R = NH_4$, $K+H_2O$, $C_5H_5N+H_2O$), die sich von den bekannten, leichtlöslichen Alaunen lediglich durch den Mangel an Wasser unterscheiden, feststellen, daß sie im Gegensatz zu diesen auch in Wasser unlöslich sind. Erst durch längeres Schütteln, wobei offenbar langsame Hydratation stattfindet, ist eine Lösung zu erhalten, die mit einer solchen von Eisenalaun identisch ist.

Auch bei organischen Verbindungen kommen häufig Beziehungen zwischen Wasseraddition und Löslichkeit zur Geltung. Die durchwegs wasserlöslichen Verbindungen $C_6H_5SO_3H \cdot H_2O$, $C_6H_3(SO_3H)_3 \cdot 3H_2O$ und $C_{10}H_7SO_3H(\beta) \cdot H_2O$ lassen wohl keinen Zweifel darüber bestehen, daß es offenbar das Wasserstoffatom der SO_3H-Gruppe ist, dem das Vermögen der Wasserbindung zukommt. In diesem Zusammenhang sei noch bemerkt, daß die β-Naphthalinsulfosäure im wasserfreien Zustand in kaltem Benzol und Toluol leicht löslich ist, während von der wasserhaltigen Säure nur 1 Teil von 500 Teilen siedendem Benzol aufgenommen wird.[2])

Für die Existenz von Hydraten in wäßriger Lösung spricht noch eine Reihe physikalischer Tatsachen[3]), so daß es wohl außer Zweifel steht, daß für die Löslichkeit von Stoffen in Wasser die Additionsfähigkeit für Wasser von Belang ist. Da diese Addition eine Folge der Betätigung von Bindekräften ist, so muß sie an bestimmte Atome oder Atomgruppen eines Moleküls lokalisiert sein. Solche Gruppen wirken dann gewissermaßen als Förderer für die Löslichkeit, und es kommt ihnen in organischen

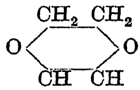
[1]) Z. anorg. Ch. 84, 340. 1913.

[2]) Die in diesem Kapitel angeführten Löslichkeitsdaten sind aus F. C. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, IV. Aufl., Hamburg 1918, entnommen.

[3]) Vgl. hierzu die ausführliche Zusammenfassung von R. Fricke: Über Molekül- und Ionenhydrate. Z. Elektrochem. 28, 161. 1922

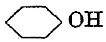
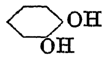
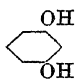
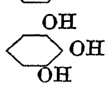
Reagenzien und deren Umsetzungsprodukten eine funktionelle Bedeutung zu. Dies sei an einigen Beispielen erläutert.

Tabelle 4 zeigt, daß die Einführung von OH-Gruppen in das Benzolmolekül löslichkeitsbefördernd wirkt, wobei die Stellung der OH-Gruppen zueinander von großer Bedeutung ist. Auffällig erscheint bei den 3 isomeren Dioxybenzolen die relativ geringe Löslichkeit des Hydrochinons; sie rührt möglicherweise davon her, daß Hydrochinon auch in der tautomeren Form



vorliegt.

Tabelle 4

Bodenkörper		In 100 g Wasser gelöst		Temp.
Name	Formel	Gramm	Mole	
Benzol		0,072	0,00092	22°
Phenol		9,06	0,096	20°
Brenzkatechin		45,1	0,415	20°
Resorcin		103,0	0,936	20°
Hydrochinon		7,2	0,0654	20°
Pyrogallol		44,4	0,352	20°

Auffällig ist, wie nachfolgende Tabelle 5 zeigt, daß der Ersatz des Sauerstoffes durch Schwefelatome in sonst gleichgebauten Verbindungen stets mit einer Erniedrigung der Löslichkeit in Wasser einhergeht. Dies dürfte offenbar darauf zurückzuführen sein, daß der Austausch des Sauerstoffatoms durch ein Schwefelatom nicht nur die Wasser-unähnlichkeit verstärkt, sondern daß auch das Schwefelatom nicht in dem Maße zur Wasseranlagerung befähigt ist wie das Sauerstoffatom.

Als ein zur Anlagerung von Wassermolekülen ganz besonders begabtes Additionszentrum in organischen Verbindungen dürfen wir zweifellos das N-Atom einer NH_2-Gruppe ansehen. Hierfür lassen sich

Tabelle 5.

Bodenkörper		In 100 g Wasser gelöst		Temp.
Name	Formel	Gramm	Mole	
Harnstoff	$C{=}O(NH_2)_2$	104,7	1,75	20°
Thioharnstoff	$C{=}S(NH_2)_2$	9,1	0,12	
Phenol	OH	9,06	0,096	
Thiophenol	SH	unlöslich		
Alkohol	C_2H_5OH	mischbar		
Äthylmercaptan . . .	C_2H_5SH	sehr wenig löslich		
Allylalkohol	$CH_2{=}CH{-}CH_2OH$	mischbar		
Allylmercaptan . . .	$CH_2{=}CH{-}CH_2SH$	unlöslich		
Äthyläther	$C_2H_5OC_2H_5$	8,5	0,115	
Äthylsulfid	$C_2H_5SC_2H_5$	unlöslich		

einige recht instruktive Beispiele anführen. So besitzt die Essigsäure in ihrem ionogen gebundenen Carboxylwasserstoffatom ein Koordinationszentrum zur Anlagerung von Wassermolekülen; sie ist auch mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar; die Ester der Essigsäure enthalten dieses Koordinationszentrum nicht mehr, daher sind sie durchwegs wasserunlöslich. Hingegen sind die Ester der Amidoessigsäure, z. B. $CH_2(NH_2) \cdot CO_2C_2H_5$ und $CH_2(NH_2)CO_2C_6H_5$, in Wasser sehr gut löslich.

Es dürfte auch von Interesse sein, daß bei α-Amidosäuren, in denen eine innermolekulare Zuordnung des Carboxylwasserstoffatoms zum Stickstoffatom besteht, die entsprechenden Ester leichter löslich sind als die freien Säuren; dies ist darauf zurückzuführen, daß durch diese innermolare Feldvalenzbetätigung Koordinationsstellen für eine Hydratation blockiert werden; die nachstehende Gegenüberstellung erläutert dies.

1. Amidoessigsäure.

a) CH_2COOH
NH_2
1 Teil in 4,5 T. Wasser löslich.

b) $CH_2COOC_2H_5$
NH_2
Mit Wasser mischbar.

2. Imidodiessigsäure.

a) $HN\!\left\langle\begin{matrix}CH_2-COOH\\CH_2-COOH\end{matrix}\right.$

1 Teil in 40 T. Wasser löslich.

b) $HN\!\left\langle\begin{matrix}CH_2-COOC_2H_5\\CH_2-COOC_2H_5\end{matrix}\right.$

Mit Wasser mischbar.

3. Asparaginsäure.

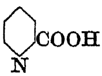
a) $COOH \cdot CH-NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$

1 Teil in 200 T. Wasser löslich.

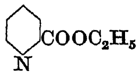
b) $COOC_2H_5 \cdot CH-NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$

Leicht löslich.

4. Nicotinsäure.

a) 

Schwer löslich.

b) 

Leicht löslich.

Von Bedeutung dürfte auch der Umstand sein, daß der Ersatz von Wasserstoffatomen einer NH_2-Gruppe in organischen Verbindungen durch Alkyle nicht etwa die Löslichkeit in Wasser herabsetzt, sondern erhöht. Es ist dies offenbar darauf zurückzuführen, daß eine derartige Einführung die Hydratation begünstigt, wofür auch die Zunahme der Basizität der Aminogruppe durch eingeführte Radikale spricht. Die nachstehenden Beispiele zeigen, daß in den Löslichkeiten von Amidocarbonsäuren und ihren N-alkylierten Abkömmlingen weitgehende Unterschiede bestehen.

Imidodiessigsäure.

$HN\!\left\langle\begin{matrix}CH_2COOH\\CH_2COOH\end{matrix}\right.$

1 Teil in 40 T. $H_2O/5°$ löslich.

$C_2H_5N\!\left\langle\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right.$

In H_2O sehr leicht löslich.

Taurin.

$NH_2CH_2CH_2SO_3H$	$CH_3NH \cdot CH_2CH_2SO_3H$	$(CH_3)_2N \cdot CH_2CH_2SO_3H$
1 Teil in 15 T./12° löslich.	Leicht löslich.	Leicht löslich.

α-Aminocapronsäure.

$CH_3(CH_2)_3CH(NH_2) \cdot COOH$

1 Teil in 48,8 T./12° löslich.

$CH_3(CH_2)_3CH(NH(CH_3)) \cdot COOH$

1 Teil in 9,8 T./13° löslich.

$CH_3(CH_2)_3CH(NH(C_2H_5)) \cdot COOH$

1 Teil in 9,3 T./15° löslich.

$CH_3(CH_2)_3CH(N(C_2H_5)_2) \cdot COOH$

Sehr leicht in Wasser löslich.

Aminoessigsäure.

CH_2COOH	CH_2COOH	CH_2COOH
NH_2	NHC_2H_5	$N(C_2H_5)_2$
1 Teil in 4,3 T./15° löslich.	Sehr leicht löslich.	Hygroskopisch.

Asparaginsäure.

$COOH$	$COOH$
$CH \cdot NH_2$	$CH \cdot NHCH_3$
CH_2	CH_2
$COOH$	$COOH$
0,9 Teile in 100 T./18° löslich.	2,59 T. in 100 T. / 25° löslich.

Camphansäureamid.	Camphansäuremethylamid.
$NH_2CO \cdot C_8H_{13}\langle{}^{CO}_{O}\rangle$	$(CH_3)HN \cdot CO \cdot C_8H_{13}\langle{}^{CO}_{O}\rangle$
Schwer löslich in siedendem Wasser.	Löslich schon in kaltem Wasser.

Einen Hinweis auf die Beeinflussung der Löslichkeit gewisser Salze in Wasser und organischen Lösungsmitteln durch Gruppenwirkung bieten folgende Beobachtungen:[1])

Das Natriumsalz der Brenztraubensäure ($CH_3COCOOH$) bildet in wäßriger Lösung mit Eisen- und Kupfersalzen keine Niederschläge; werden aber Lösungen der Hydrazone dieser Verbindungen von der allgemeinen Formel

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\rangle N{-}N{=}C\langle\begin{matrix} CH_3 \\ COOH \end{matrix}$$

angewendet, in denen R_1 und R_2 durch nachstehende Gruppen ersetzt ist, so zeigt sich folgendes:

	I	II	III	IV	V
R_1	H	CH_3	H	H	H
R_2	C_6H_5	C_6H_5	$C_{10}H_9$	$C_6H_4(NO_2)$	$C_6H_2(NO_2)_3$

I bildet kein unlösliches Kupfersalz, jedoch eine Fällung mit Eisensalzen von nicht einheitlicher Zusammensetzung.

II bildet ein definiertes Kupfersalz und ein nicht definiertes Eisensalz.

III—V bilden definierte Kupfer- und Eisensalze.

Es wirken demnach die in den Hydrazonen gemäß I—V enthaltenen Gruppen beschwerend, wozu noch bemerkt sei, daß sämtliche bisher

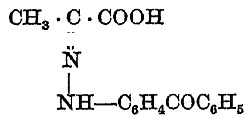
[1]) Nach bisher unveröffentlichten Untersuchungen. (Dissertation H. ZENTNER, Wien 1924, und Dissertation E. KANNER, Wien 1924.)

genannten Kupfer- und Eisensalze in organischen Lösungsmitteln, wie Äther, Chloroform, Aceton, unlöslich sind.

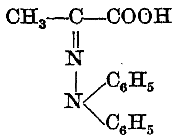
Eine Einführung der Radikale

	I	II	III	IV	V	VI	VII
R_1	H	H	H	H	C_6H_5	H	C_6H_5
R_2	$C_6H_4Br(p)$,	$C_6H_4J(p)$,	$C_6H_3Br_2(2,4)$,	$C_6H_4COC_6H_5(p)$,	$CH(C_6H_5)_2$,	C_6H_5,	$CH_2C_6H_5$.

bewirkt nicht nur Bildung unlöslicher definierter Kupfer- und Eisensalze, sondern diese Salze sind auch in den obengenannten organischen Lösungsmitteln nahezu durchwegs gut löslich. Die Löslichkeit in organischen Solventien rührt, und das ist bemerkenswert, nicht etwa lediglich von der Löslichkeit der organischen Komponente her, sondern ist eine erst durch die Salzbildung gewonnene Eigenschaft; dies zeigt sich auch darin, daß die freie p-Benzoylphenylhydrazonbrenztraubensäure



n Aceton, die Diphenylhydrazonbrenztraubensäure



in Äther und die p-Jodphenylhydrazonbrenztraubensäure in Chloroform schwer bzw. nur in Spuren löslich ist, während die Kupfer- und Eisensalze sich in den genannten Medien spielend lösen.

Die eben besprochenen Beispiele an einer vorläufig noch sehr begrenzten Untersuchungsreihe zeigen, daß sich die analytisch so wichtigen Eigenschaften der Wasser-unlöslichkeit organischer Salze und deren Löslichkeit in organischen Medien auf die Wirkung verschiedener Gruppen zurückführen lassen dürften; was insbesonders die Löslichkeit in organischen Medien anlangt, so könnte diese, sofern sie von der Löslichkeit der Komponenten unabhängig ist, vielleicht auf Bildung von Pseudosalzen oder inneren Komplexsalzen zurückgeführt werden.

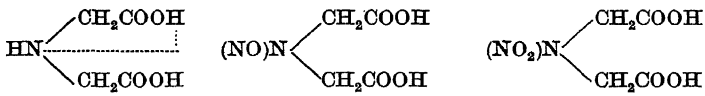
Jedenfalls kann die Wirksamkeit bestimmter Gruppen auf Lösungserscheinungen nicht von der Hand gewiesen werden. Wir finden übrigens bei den Hydrazonen der α-Ketosäuren noch ein Beispiel, bei dem sich

eine Gruppenwirkung deutlich erkennen läßt, nämlich beim Hippurylhydrazon der Benztraubensäure

$$C_6H_5CONHCH_2{-}CO{-}HN{-}N{=}C\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown COOH\end{matrix}$$

Diese Säure, obwohl von höherem Molgewicht und atomreicher als manche der bisher genannten Verbindungen, ist im Gegensatz zu diesen nicht befähigt, unlösliche Kupfer- und Eisensalze zu liefern. Wir gehen wohl nicht fehl, wenn wir die Löslichkeit dieser Salze in Wasser auf die Anwesenheit des Hydratationszentrums im Hippursäurerest, nämlich der NH-Gruppe zurückzuführen, das ja auch in anderen Fällen zur Geltung kommt.

Wir wollen die Besprechung der Löslichkeitsbeeinflussung durch Gruppenwirkungen, für welche bisher nur wenig systematische Untersuchungen vorliegen, mit dem Hinweis auf eine sehr interessante Beobachtung beschließen, die wir V. DUBSKÝ[1]) verdanken. Dieser Forscher fand bei Untersuchungen über die Imidodiessigsäure, daß diese Säure infolge der Imidgruppe zur Innerkomplexbildung befähigt ist; sie verhält sich bei der Titration gegenüber Alkali einbasisch und liefert ein schwer lösliches Zinksalz. Wird das NH-Wasserstoffatom durch eine NO- oder NO_2-Gruppe ersetzt



so sind die Nitroso- und Nitroimidodiessigsäure gegenüber Alkali zweibasisch und die Zinksalze leicht löslich; es geht demnach in diesem Falle Aufhebung der Innerkomplexbildung mit einer Löslichkeitserhöhung parallel; diese bemerkenswerte Beziehung darf natürlich nicht verallgemeinert werden, da wir ja auch lösliche Innerkomplexverbindungen kennen.

Eine durch Solvatation eines Stoffes gebildete, oft nur in Lösung stabile Komplexverbindung muß nach unseren koordinations-chemischen Vorstellungen keineswegs in ihren Valenzkräften völlig abgesättigt sein. Wir dürfen daher erwarten, daß noch eine koordinative Angliederung von Verbindungen, die ihrerseits zu einer Solvatation unvermögend sind, an hierzu geeigneten Stellen eines Solvates möglich ist, so daß dieses dann gewissermaßen zum Träger für die Löslichkeit der koordinierten

[1]) J. V. DUBSKÝ und M. SPRITZMANN, J. pr. Ch. 96, 113. 1917.

Verbindung wird. Ein solcher Fall liegt offenbar bei der Löslichkeit von Anilin und anderen organischen Ammoniakabkömmlingen in wäßrigem Ammoniak vor, wahrscheinlich auch bei der Löslichkeit gewisser höherer (wasserunlöslicher) Alkohole in der wäßrigen Lösung ihrer Monosulfosäureester[1]).

C. Neuberg[2]) hat in einer mit zahlreichen Versuchen belegten Arbeit darauf hingewiesen, daß vielfach organische und anorganische für sich unlösliche Verbindungen in wäßrigen Lösungen von Salzen organischer Säuren recht weitgehend löslich sind; er hat diese für den physiologischen Prozeß des Stofftransportes im Organismus sehr bedeutungsvolle Erscheinung Hydrotropie genannt.

Die Ursache aller bisher angeführten anormalen Lösungserscheinungen in Wasser dürfte wohl vornehmlich in der Anlagerung von ihrerseits zu einer Hydratation unvermögenden Verbindungen an schon bestehende Hydrate zu suchen sein, wobei wir vielfach noch nicht angeben können, welche konstitutionellen Besonderheiten der Liganden für die Additionsfähigkeit verantwortlich zu machen sind.

Die Bezeichnung Hydrotropie könnte zweckmäßig für alle Fälle anormaler Lösungserscheinungen beibehalten werden, die nicht auf Bildung von nachweisbaren, stöchiometrischen definierten Komplexverbindungen zurückzuführen sind. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die sehr häufig anzutreffende Empfindlichkeitsbeeinträchtigung von Fällungsreaktionen durch scheinbar indifferente Stoffe in dieses Erscheinungsgebiet gehört. Auch die kolloiden Lösungen sind bei den Hydrotropieerscheinungen zu nennen[3]); es darf wohl als gesichert gelten, daß die Träger kolloidverteilter Stoffe vielfach hydratisierte Ionen sind, worauf ja auch die elektrische Aufladung kolloider Teilchen beruht. Die Wirkung sog. Schutzkolloide dürfte gleichfalls mit Hydrotropieerscheinungen zusammenhängen; daß die Entstehung schwerlöslicher Metallsalze durch Kolloide gänzlich verhindert werden kann, haben neuerdings W. Traube, B. Blaser und K. Grionert[4]) bei Kaliumsalzen des Celluloseschwefelsäureesters $[C_6H_7O_5(SO_3K)_3]$ gezeigt; die Anwesenheit von 0,1 g dieser Verbindung verhindert z. B. die Fällung von Bariumsulfat aus 10 cm^3 n/25 Schwefelsäure durch Bariumchlorid, desgleichen wird auch die Bildung von Bleijodid, Silberchromat und Quecksilberchromat unterhalb einer gewissen Konzentrationsgrenze hintangehalten.

[1]) H. J. Prins, Rec. Trav. chim. 42, 25. 1923. Chem. Ztrblt. 1928 I 806.
[2]) Bioch. Z. 76, 107. 1916.
[3]) Vgl. hierzu A. Chwala, Kolloidch. Beih. 31, 222. 1930.
[4]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 755. 1928.

Die Erscheinungsform der Hydrotropie ist analytisch von Bedeutung, weil sie auf anormale Löslichkeitsverhältnisse anorganischer und organischer Verbindungen hinweist, die bei der Analyse von Arzneimittelkombinationen, Organflüssigkeiten usw. zu berücksichtigen sind. Eine Auffindung weiterer hydrotropischer Löslichkeitsanomalien wäre schon darum erwünscht, weil zu erwarten ist, daß sie auch eine analytische Auswertung durch Maskierung normalerweise erfolgender Umsetzungen zulassen dürften.

9. Kapillarerscheinungen bei Tüpfelreaktionen.

Die qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen verwendet Nachweise, deren Empfindlichkeit es gestattet, mit tunlichst kleinen Mengen des Probegutes das Auslangen zu finden. In der Regel werden daher Tüpfelreaktionen mit einem Tropfen der Probelösung entweder auf undurchlässigen Unterlagen (Tüpfelplatte, Uhrgläser, Tiegel) oder auf Filtrierpapier durchgeführt. Im letzteren Falle kommt es nun nicht bloß auf die jeweilige Umsetzung an, die zwischen Reagens und nachzuweisendem Stoff erfolgt, sondern es spielen hierbei auch Kapillarerscheinungen eine Rolle, welche zuweilen für das Reaktionsbild und für die zu erreichende Erfassungsgrenze von wesentlicher Bedeutung sein können.

Reines Filtrierpapier besteht aus Cellulose mit einem sehr geringen Gehalt an anorganischen Stoffen. Im Gegensatz zu glattem Papier ist es ungeleimt und besitzt als kompliziertes System von aneinander gepreßten Kapillaren eine große Aufsaugfähigkeit für Flüssigkeiten. Die verschiedene Aufsaugfähigkeit der Filtrierpapiere richtet sich nach der Beschaffenheit der zur Verwendung kommenden Rohstoffe (Leinen und Baumwollfasern) und nach der Art der Vermahlung; je kürzer die Faser, um so weicher und aufsaugfähiger ist das Papier. Bei der Herstellung recht weicher und besonders durchlässiger Filtrierpapiere spielt auch das Trocknen des fertigen, noch feuchten Papieres, das in der Regel bei Tieftemperatur vorgenommen wird, eine Rolle. Als Tüpfelpapier sind vor allem solche Papiersorten geeignet, die einen löschpapierartigen Charakter haben; härtere Papiersorten können entweder durch Verwendung recht harten Rohmaterials oder durch langfaserige Mahlung erzielt werden (z. B. die Schleicher & Schüll-Papiere Nr. 602 hart und 602 extra hart), oder es erfolgt eine Härtung nachträglich durch besondere Verfahren.

Mineralische Bestandteile gelangen in das Filtrierpapier durch den Gehalt der Cellulosefasern an anorganischen Stoffen sowie durch den Salzgehalt des bei der Filtrierpapiererzeugung verwendeten Brunnenwassers. Die Asche von Filtrierpapier enthält Kieselsäure, Calciumoxyd, Magnesiumoxyd und Eisenoxyd. Der Aschengehalt besserer qualitativer Filtrierpapiersorten, die nicht mit Salz- und Flußsäure ausgewaschen sind, beträgt im Durchschnitt 10 γ pro cm^2. Vorteilhafter ist daher für genauere Untersuchungen die Verwendung sog. aschefreier (quantitativer) Filter, die mit Salz- und Flußsäure extrahiert und mit destilliertem Wasser gewaschen worden sind, wodurch deren Aschengehalt auf 0,8 γ pro cm^2 herabgesetzt wird; dieser kaum nennenswerte Rückstand besteht etwa zur Hälfte aus Kieselsäure.

Beim Aufsteigen oder Ausbreiten von Flüssigkeiten in den Kapillaren des Papieres, der sog. Diffusion, haben wir mit den besonderen Vorgängen zu rechnen, die sich an den Grenzflächen verschiedener Phasen abspielen. Von analytischer Bedeutung sind hierbei vor allem Konzentrationsänderungen, die unter dem Einfluß von Grenzflächenkräften erfolgen können.

An der Grenzfläche zweier Phasen herrscht stets eine Grenzflächenspannung (Oberflächenspannung). Als Oberflächenenergie bezeichnen wir das Produkt aus der Oberflächenspannung und der Oberflächengröße, an der sich die Oberflächenspannung auswirkt. Wie jede freie Energieart strebt auch die freie Oberflächenenergie einem Minimum zu; diese Energieverkleinerung kann nun sowohl durch eine Verkleinerung der Oberflächengröße, als auch der Oberflächenspannung bewirkt werden. Eine sinnfällige Verkleinerung sowohl der Oberflächenspannung als auch der Oberflächengröße sehen wir z. B. in der bekannten Erscheinung, daß kleine Flüssigkeitsmengen der Kugelform zustreben (Tropfenbildung). Eine Veränderung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten kann durch kleine Mengen darin gelöster Stoffe bewirkt werden. Stoffe, welche die Grenzflächenspannung erniedrigen, werden kapillaraktiv genannt; kapillaraktive Lösungen sind beispielsweise wäßrige Lösungen organischer Verbindungen (Alkohole, Aldehyde, Ester usw.). Die wäßrigen Lösungen anorganischer Salze, sowie die Lösungen vieler Verbindungen in organischen Solventien, zeigen eine geringe Erhöhung der Oberflächenspannung gegenüber der des reinen Lösungsmittels; wir sprechen in diesen Fällen kurzerhand von kapillarinaktiven Stoffen bzw. Lösungen.

Die Forderung, daß die freie Oberflächenenergie dem kleinsten Wert zustrebt, hat demnach zur Folge, daß sich ein gelöster Stoff an der Oberfläche oder an einer Grenzfläche anreichern muß, wenn er die Oberflächenspannung erniedrigt; umgekehrt erfolgt eine Erniedrigung der Konzentration eines Stoffes an der Grenzfläche, wenn er mit steigender Konzentration die Oberflächenspannung erhöht. Derartige Konzentrationsänderungen von Stoffen an einer Grenzfläche bezeichnet man als Adsorption. Da nun, wie bereits erwähnt, die Erhöhung der Grenzflächenspannung durch gelöste, kapillarinaktive Stoffe zumeist außerordentlich gering ist, so tritt die Adsorption in der Regel als Konzentrationserhöhung an einer Grenzfläche in Erscheinung. Die bei Adsorptionsvorgängen bestehenden Gesetzmäßigkeiten lassen eine mathematische Formulierung zu, auf die hier lediglich hingewiesen sei[1]).

Bei Adsorptionserscheinungen spielen zweifellos auch chemische Bindekräfte der Art, wie sie in Komplexverbindungen wirksam sind, eine wesentliche Rolle[2]); insbesondere bei selektiven und irreversiblen Adsorptionserscheinungen werden chemische Kräfte in Betracht zu ziehen sein. Eine scharfe Grenze zwischen chemischen und physikalischen Ursachen der Adsorption besteht jedenfalls nicht.

Werden Tüpfelreaktionen auf Papier ausgeführt, so haben wir sowohl mit Diffusions- als auch mit Adsorptionserscheinungen zu rechnen. Bei Flüssigkeiten, welche mehrere Stoffe gelöst enthalten, kann die Diffusionsgeschwindigkeit der gelösten Anteile verschieden groß sein, wodurch es zu einer Art Entmischung in den von der Lösung durchwanderten Papierstellen kommt; eine verschieden große Adsorption von Lösungsbestandteilen an den Kapillarwänden des Papiers kann noch weitere Konzentrations- und Mengenverschiebungen bewirken. Durch das Wechselspiel von Diffusion und Adsorption kann es zu einer so weitgehenden Anreicherung oder Abtrennung von Lösungsbestandteilen kommen, daß mitunter auch eine analytische Auswertung möglich ist.

Bringt man beispielsweise einen Tropfen einer wäßrigen Farbstofflösung auf ein Filtrierpapier, so entsteht in der Mitte ein runder, stark gefärbter Fleck, an den sich mit scharfen Grenzen eine von reinem

[1]) Vgl. H. Freundlich, Kapillarchemie, Akad. Verlagsges. Leipzig, 4. Aufl. 1930; Grundzüge der Kolloidlehre, Akad. Verlagsges. Leipzig, 1924; Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie, Verl. Steinkopf, Dresden, 7. Aufl. 1923.

[2]) J. Langmuir, J. Am. chem. Soc. 38, 2221. 1916; 39, 1848. 1917; 40, 1361. 1918. Vgl. auch E. Herzfeld und Klinger, Beiträge zur physikalischen Chemie der Flüssigkeiten, Zürich 1919. Wo. Pauli und E. Valkó, Elektrochemie der Kolloide, Verl. Springer, Wien 1929.

Wasser herrührende konzentrische, feuchte, farblose Zone anschließt. Der farbige Zentralkreis rührt von der Adsorption des Farbstoffanions oder -kations am Papier her und erscheint auch bei der Verwendung sehr stark verdünnter Farbstofflösungen, denn eine Adsorption erfolgt in Lösungen aller Konzentrationsbereiche, und ihr Ausmaß ist sogar in verdünnten Lösungen relativ größer als in konzentrierten. FR. GOPPELSROEDER[1]) hat auf Grund dieser Erscheinungen die sog. Kapillaranalyse ausgearbeitet, die insbesonders bei der Untersuchung von Farbstoffgemischen wertvolle Dienste leistet. So kann in einer Lösung, die zwei Farbstoffe enthält, deren Anwesenheit daran erkannt werden, daß man einen Streifen Filtrierpapier in die Lösung hineinhängen läßt. Werden die beiden Farbstoffe verschieden stark adsorbiert, so findet man den stärker adsorbierbaren unmittelbar über der Eintauchstelle des Papiers, während der schwächer adsorbierbare weiterwandert. In einem Gemisch von Methylenblau und Eosin erhält man eine untere blaue Zone von Methylenblau und Eosin und darüber eine rote Zone, die lediglich von Eosin herrührt. Die gleiche Zonenbildung erhält man, wenn ein Tropfen eines Farbstoffgemisches auf Filtrierpapier gebracht wird, und es lassen sich auch mehr als zwei gelöste Farbstoffe auf diese Weise nebeneinander erkennen.

In dem erwähnten Eosin-Methylenblau-Gemisch sind die Farbstoffe selbst die Indikatoren für das verschiedene Ausmaß der durch Adsorption bewirkten Steighöhenunterschiede; bei nichtfarbigen, verschieden stark adsorbierbaren Stoffen können solche Unterschiede in den Steighöhen gleichfalls bestehen, es müssen aber dann durch geeignete Reagenzien in den verschiedenen Zonen die kapillar getrennten Stoffe nachgewiesen werden.

Bei Kapillarerscheinungen am Papier spielt auch die elektrische Ladung des Papiers eine Rolle, wie F. FICHTNER und N. SAHLBOM[2]) gezeigt haben. Filtrierpapier ist in Wasser negativ geladen und wir können deshalb beim Aufstieg oder beim Ausbreiten kolloidaler Lösungen im Papier Erscheinungen wahrnehmen, die mit dem Ladungssinn der Sole im Zusammenhang stehen. Bringt man beispielsweise einen Tropfen eines farbigen Hydrosols auf Filtrierpapier, so erfolgt zunächst eine Diffusion in den Kapillaren des Papiers. Sole mit negativ geladenen Teilchen (z. B. Metallsole, Sulfidsole u. a.) breiten sich aus, ohne daß

---

[1]) Kapillaranalyse, Th. Steinkopf, Dresden 1910 (vgl. auch S. 104).
[2]) Kolloidch. Beih. 2, 79. 1910.

eine Trennung zwischen Dispersionsmittel und dispersem Anteil wahrzunehmen ist. Hydrosole mit positiv geladenen Teilchen (z. B. viele Oxydsole) verhalten sich ganz anders: Das farblose Dispersionsmittel (Wasser) eilt voran, während der disperse Anteil nach kurzem Ausbreiten stehen bleibt, mit scharfer Abgrenzung sich konzentriert und schließlich ausflockt. Die Ursache des verschiedenen Verhaltens negativer und positiver Sole beruht darauf, daß negativ geladene Kolloidteilchen ungestört die gleichsinnig geladenen Papierkapillaren passieren, während positiv geladene Teilchen koaguliert werden und dadurch die Kapillaren verstopfen. Daß für diese Erscheinungen der Ladungssinn des Papiers maßgebend ist, läßt sich dadurch beweisen, daß man Papier mit einem positiven Sol tränkt, dadurch eine Umladung des Papieres herbeiführt und dann die früher erwähnten Tüpfelversuche anstellt. Man beobachtet nun die entgegengesetzten Erscheinungen: Positive Sole breiten sich aus und negative Sole werden ausgeflockt.

Bei der Durchführung von Tüpfelreaktionen auf Papier wird häufig so vorgegangen, daß man einen Tropfen der Probelösung auf Filtrierpapier bringt, dort einsaugen läßt und dann einen Tropfen des Reagens entweder direkt auf den feuchten Fleck fallen oder unmittelbar daneben sich ausbreiten läßt; bei Berührung mit dem Reagens erfolgt dann die Umsetzung, unter teilweiser Abwanderung der Reaktionsprodukte.

Sehr empfehlenswert ist mitunter die Verwendung von trockenem Filtrierpapier, das vorher mit einem geeigneten Reagens durchtränkt ist; dadurch wird oft die Empfindlichkeit von Nachweisen wesentlich erhöht und es kommt bei Niederschlagsreaktionen zu einer Fällung im Papier, wonach unveränderte Lösungsbestandteile durch Diffusion weiterwandern und in einer konzentrischen Zone durch ein anderes Reagens nachgewiesen werden können.

Ehe auf einige charakteristische Beispiele von Kapillarerscheinungen bei Tüpfelreaktionen eingegangen sei, möge eine knappe Übersicht jener Untersuchungen gegeben werden, welche sich mit der kapillaren Trennungswirkung des Papieres bei Verwendung von Lösungen anorganischer Salze und Salzgemische beschäftigen.

F. Schönbein[1]) hat als erster gezeigt (1861), daß beim Aufsteigen wäßriger Lösungen in Filtrierpapier das Wasser den gelösten Stoffen voraneilt und die relative Steighöhe der letzteren verschieden groß ist, daß es daher möglich ist, in einem Salzgemische durch Aufsteigenlassen die einzelnen Bestandteile zu erkennen.

[1]) Lieb. Ann. **114**, 275. 1861.

Fr. Goppelsroeder[1]) hat in seinen Arbeiten (1861—1907) eingehende Untersuchungen über Steighöhen und -zeiten, insbesonders organischer Verbindungen, in Filtrierpapier und anderen Kapillarmedien angestellt und gefunden, daß für alle Verbindungen individuelle Steighöhen charakteristisch sind, die auch von der Konzentration der Lösung abhängen. Versuchen über das Verhalten wäßriger anorganischer Salzlösungen ist in seinen Arbeiten ein relativ kleiner Raum gewidmet (Kapill. Anal., Kap. III, 60—67), aus denen die Übereinstimmung mit dem Verhalten organischer Stoffe hervorgeht. Auch über die Genauigkeitsgrenzen kapillaranalytischer Reaktionen sind in Goppelsroeders Arbeiten Angaben zu finden. Bei 24stündigem Kapillaranstieg ist es möglich, selbst aus relativ sehr verdünnten Lösungen den gelösten Stoff in bestimmten Zonen derart zu konzentrieren, daß sein Nachweis mit gebräuchlichen Reagenzien gelingt. Eine wesentliche Rolle spielt das Kapillarmedium, die Temperatur und die Zeit des Anstieges. Versuche mit anorganischen Salzgemischen hat Goppelsroeder nicht angestellt. Seine Arbeiten sind grundlegend für alle weiteren Untersuchungen geworden, die das Gebiet der Adsorption und Kapillarität betreffen. Hervorragend praktische Bedeutung haben sie für die qualitative Analyse von Farbstoffen und Farbstoffgemischen erlangt.

Th. Bayley[2]) hat gleichfalls das selektive Adsorptionsvermögen des Filtrierpapiers für Wasser und jeden darin gelösten Stoff erkannt. In seinen Versuchen ging er von der durch Schönbein und Goppelsroeder eingeführten Methode des Aufsteigenlassens in Filtrierpapierstreifen (Filterstreifenmethode) ab und ließ Tropfen einer Lösung sich auf Papier ausbreiten. Hierbei entstehen Ringe von Wasser (Lösungsmittel) und konzentrierter Lösung. Er stellte fest, daß diese Erscheinung sowohl von der Konzentration als auch von der Natur des gelösten Stoffes abhängt, und wies auf einen auf diesen Erscheinungen beruhenden Nachweis von Cadmium neben Kupfer hin.

J. M. Lloyd[3]) versuchte durch kapillare Wirkung mit Filtrierpapier aus Salzlösungen die entsprechenden Salze auszuziehen. Er beschrieb auch eine einfache Vorrichtung, mit deren Hilfe dies gelingt.

Lester Reed[4]) machte Versuche sowohl nach der Filterstreifen- als auch nach der Tropfmethode. Er ließ auch Tropfen einer Lösung

[1]) Kapillaranalyse, Th. Steinkopf, Dresden 1910; vgl. auch Z. anal. Ch. 38, 291. 1899; 44, 112. 1905; 45, 444. 1906; 47, 501. 1908; 50, 277. 1911.

[2]) J. chem. Soc. London 33, I, 304. 1878. Chem. Ztrblt. 1878, 453, 627.

[3]) Chem. N. 51, 51. 1885. Vgl. Z. anal. Ch. 52, 89. 1886.

[4]) Chem. N. 67, 261. 1901. Vgl. Z. anal. Ch. 25, 89. 1886.

mehrerer Salze auf Papier sich ausbreiten und stellte außer der Wasserzone noch mehrere andere Zonen fest, die der Trennung der Lösungsbestandteile auf Grund ihrer verschiedenen kapillaren Wanderungsgeschwindigkeit entsprechen. Auch LESTER REED erkannte die große Abhängigkeit dieser Erscheinungen von der Konzentration der Lösung, ferner, daß die Bildung von reinen Wasserringen erst bei bestimmten Verdünnungen entsteht.

E. FISCHER und E. SCHMIDMER[1]) zeigten, daß von zwei Salzen dasjenige schneller im Papier emporsteigt, das die größere Diffusionsgeschwindigkeit besitzt, und daß man auf diese Weise sogar die Diffusionsvorgänge in Lösungen ebenso gut beobachten kann wie bei Anwendung von Membranen.

H. TREY[2]) zeigte zuerst, daß es möglich sei, im systematischen Analysengange 2 Elemente durch Adsorption nebeneinander nachzuweisen. Es ist dies die Trennung des Kupfers von Cadmium, auf die schon BAYLEY (loc. cit.) hingewiesen hatte. TREY verwendete gleichfalls die Tropfenmethode und beschrieb einen einfachen Apparat, der es ermöglicht, auf ein Filtrierpapier kapillare Tropfen aufzubringen. In einer Kupfer und Cadmium enthaltenden ammoniakalischen Lösung eilt das Cadmium mit dem Wasser dem Kupfersalz voraus und läßt sich nach Entwickeln über Ammoniumsulfid an einem gelben Saum um den schwarzen Kupfersulfidkreis erkennen. Das Verfahren gelingt aber bloß bei großer Verdünnung und geringer Kupferkonzentration.

J. HOLMGREN[3]) studierte als erster die schon früher erkannte Tatsache der Abhängigkeit der Steighöhe von der Konzentration. Auch er verwendete die schnellere Tropfmethode und untersuchte das Verhalten verdünnter Säurelösungen; er stellte die quantitativen Beziehungen zwischen dem zentralen Kreis des Säureflecks und dem konzentrischen Wasserring und der Konzentration der Säure fest und konnte unter Aufstellung einer Papierkonstanten eine einfache Formel angeben, welche die Bestimmung der Konzentration sehr verdünnter Säuren aus diesen meßbaren Größen ermöglicht.

Durch diese Arbeiten angeregt, stellten ZD. H. SKRAUP und seine Schüler[4]) (v. BIEHLER, R. LANG, E. PHILIPPI und J. PRINGLINGER) ausgedehnte Untersuchungen über die Steighöhen von verschiedenen nor-

---

1) Lieb. Ann. 272, 156. 1892.
2) Lieb. Ann. 37, 743. 1898.
3) Bioch. Z. 37, 743. 1898.
4) Monatsh. Ch. 31, 1067. 1910.

malen Salzlösungen in Filtrierpapier (Filterstreifenmethode) an. Hierbei wurde eine Abhängigkeit von verschiedenen chemischen und physikalischen Faktoren, wie Dissoziation und Hydrolyse, sowie von der Temperatur der Lösung und dem Aschegehalt des Papiers festgestellt. Bezüglich ihres Verhaltens gegen Filtrierpapier lassen sich die Salze in zwei Klassen einteilen, die einander ziemlich unvermittelt gegenüberstehen. Die erste Klasse enthält die Alkali- und Erdalkalisalze, die zweite Klasse die Schwermetall- und Aluminiumsalze, sowie komplexe Salze. Während Salze der ersten Klasse in wäßrigen Lösungen fast so hoch emporstiegen wie das Lösungsmittel Wasser und in bezug auf Steighöhe und Adsorption von der Konzentration unabhängig sind, steigen die Salze der zweiten Klasse viel weniger hoch als Wasser und zeigen mit wachsender Verdünnung eine Abnahme der Steighöhe. Kationen ähnlicher Natur zeigen übereinstimmende Steighöhen, was insbesondere in der analytischen Eisengruppe, beim Ferri- und Aluminiumion, zum Ausdruck kommt.

R. KRULLA[1]) hat die Adsorptionserscheinungen beim Aufstieg von Salzen in Filtrierpapier studiert und Versuche mit Einzellösungen und Lösungen von Salzgemischen angestellt (Filterstreifenmethode). In Lösungen von Salzgemischen mit verschiedenen Ionen wird die passive Adsorptionsfähigkeit der einzelnen Komponenten nicht beeinträchtigt; infolgedessen steigen diese in Filtrierpapier ebenso hoch, als ob sie allein zugegen wären. Wohl aber bewirkt der Zusatz gleicher Ionen eine Zurückdrängung der passiven Adsorptionsfähigkeit des betreffenden Ions, also eine Verringerung der Steighöhe. Diese Erscheinung, welche zweifellos mit der Dissoziation in Zusammenhang steht, verwendet KRULLA zum qualitativen Nachweis von Ionen, und zwar in der Weise, daß zu einer auf ein Ion zu prüfenden Lösung so lange verschiedene Ionen hinzugefügt werden, bis eine deutliche Steighöhenverminderung eintritt. Jenes Ion, das dies bewirkt, war dann in der Versuchslösung enthalten. Es besteht auch eine Beziehung zwischen Papiergattung, Art und Konzentration des gelösten Stoffes einerseits, Steighöhe des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes andererseits, die in einer von KRULLA aufgestellten Formel ihren Ausdruck findet. Aus dieser Formel ergibt sich die prinzipielle Möglichkeit des qualitativen Nachweises oder der quantitativen Bestimmung eines Salzes in einer reinen Lösung. Denn es lassen sich bei Kenntnis der Konzentration die experimentell

---

[1]) Z. physikal. Ch. **66**, 307. 1909.

auffindbaren Steighöhen in die Formel einsetzen und dadurch Konstanten errechnen, die für die verschiedenen Salze charakteristisch sind und zu einem qualitativen Nachweis verwendet werden können; man kann aber auch den Prozentgehalt einer Lösung bestimmen, wenn der gelöste Stoff und damit seine Konstante bekannt ist, indem man diese und die beobachtete Steighöhe in die Formel einsetzt. Diese theoretisch sehr interessanten Tatsachen dürften gewiß für quantitative Schnellbestimmungen, sowie für den qualitativen Nachweis von organischen Substanzen, insbesondere von Farbstoffen, auswertbar sein, für den qualitativen Nachweis anorganischer Stoffe aber sind sie praktisch bedeutungslos.

Aus den bisher angeführten Arbeiten geht folgendes hervor:

1. Beim Aufstieg von Lösungen in Filtrierpapier, sowie beim Ausbreiten von Tropfen einer Lösung auf Papier kann es zu einer Trennung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff kommen. Die Ursachen dieser Trennung sind Diffusions- und Adsorptionserscheinungen.

2. Filtrierpapier besitzt gegenüber gelösten Stoffen ein selektives Adsorptionsvermögen; demgemäß wandern gelöste Stoffe in Papier verschieden weit. Wasser besitzt zumeist eine größere Diffusionsgeschwindigkeit und ein geringeres passives Adsorptionsvermögen als darin gelöste Stoffe und eilt diesen daher beim kapillaren Anstieg voran.

3. Die bei Tüpfelreaktionen gebildeten Wasserringe oder Zonen, welche durch die kapillare Trennung von Lösungsmittel und gelösten Stoffen zustande kommen, hängen von der Konzentration der Lösung ab; sie werden um so größer, je verdünnter die Lösung ist.

4. Nur bei sehr verdünnten Lösungen gelingt eine kapillare Trennung von Lösungsmittel und gelöstem Anteil.

5. Steighöhen und -zeiten sind außer von der Konzentration auch von der Natur der gelösten Stoffe abhängig.

6. Chemisch verwandte Stoffe zeigen übereinstimmende Steighöhen in äquimolaren Konzentrationen.

7. Weitgehende und analytisch auswertbare Differenzen in den Steighöhen zeigen sich wohl häufig bei Farbstoffen und organischen Körpern, selten aber bei anorganischen Salzen.

8. Es kommt nie zu einer quantitativen Trennung von Lösungskomponenten. Nur in der äußersten Randzone ist ein gelöster Stoff isoliert, in allen anderen von einem Lösungsgemisch durchwanderten Papierteilen finden sich alle Lösungsgenossen in wechselnder Menge nebeneinander.

9. Die passive Adsorptionsfähigkeit eines Stoffes wird durch die gleichen Ionen zurückgedrängt.

10. Lösungsgemische von Salzen mit verschiedenen Ionen beeinträchtigen die passive Adsorption der einzelnen Komponenten nicht.

Aus der vorstehenden Zusammenfassung ist zu entnehmen, daß die durch Kapillarerscheinungen verursachte Trennungswirkung von Filtrierpapier in der Regel nicht ausreichend ist, um eine Isolierung von anorganischen Lösungsbestandteilen in bestimmten Zonen herbeizuführen. Selbst in günstigen Fällen, wenn die Konzentrationsverhältnisse eine Zonenbildung ermöglichen, müssen in diesen Zonen durch charakteristische Reaktionen die einzelnen Bestandteile nachgewiesen werden, da sie nicht rein und isoliert vorliegen, sondern von wechselnder Menge der Lösungsgenossen begleitet sind. Für sich allein kann demnach die kapillare Trennungswirkung des Papiers analytisch nicht ausgewertet werden; in Verbindung mit der Anwendung spezifischer Reaktionen ergeben sich aber eine Reihe bemerkenswerter Vorteile.

Vor allem läßt sich bei der Durchführung von Reaktionen auf Papier sehr häufig eine beträchtliche Erhöhung der Empfindlichkeit von Nachweisen erzielen; gerade im Hinblick auf die geringen Materialmengen die bei Tüpfelreaktionen zur Verwendung gelangen, ist jede Empfindlichkeitssteigerung von erheblichem Werte. Mitunter können vermittels unspezifischer Reagenzien auch Nachweise von Stoffen in Gemischen durchgeführt werden, was bei der Ausführung von Reaktionen in Form von Eprouvettenreaktionen in der Regel nicht möglich ist. Schließlich sind nahezu sämtliche bei analytischen Arbeiten erforderlichen Maßnahmen (Filtration, Trocknen, Gaseinwirkung usw.) auch auf Filtrierpapier in einfachster und schnellster Weise ausführbar.

Der Umstand, daß Tüpfelreaktionen auf der weißen Unterlage von Papier durchgeführt werden, erleichtert bei der Bildung farbiger Reaktionsprodukte deren Sichtbarkeit, die ja für die Empfindlichkeit eines Nachweises maßgebend ist. Chemische Umsetzungen finden bei Tüpfelreaktionen auf Papier gewissermaßen in der Ebene des Papieres statt und führen zu einer Anreicherung von Reaktionsprodukten auf einer kleinen Fläche. Dies gilt sowohl für Tüpfelreaktionen, die durch Vereinigung von Tropfen der Probelösung und des jeweiligen Reagens bewirkt werden, als auch für das Aufbringen eines Tropfens der Probelösung auf einem mit dem Reagens durchtränkten, trockenen Papier. Die letztgenannte Ausführungsart von Tüpfelreaktionen bietet bei Umsetzungen, die zu einer

Niederschlagsbildung führen, sehr häufig wesentliche Vorteile im Hinblick auf die zu erreichende Empfindlichkeit. Beim Ausbreiten eines Tropfens der Probelösung auf imprägniertem Papier kommt es nach Überschreitung des Löslichkeitsproduktes zu einer Ausfällung, der gebildete feinkörnige Niederschlag wird zunächst durch das diffundierende Lösungsmittel weitergeschleppt und verstopft bei hinlänglicher Teilchenvergrößerung die Kapillaren des Papieres. Durch diesen Vorgang wird eine lokale Anreicherung des Niederschlages am Papier in Form eines Ringes bewirkt, was naturgemäß die Erkennung kleiner Niederschlagsmengen wesentlich erleichtert. Eine derartige lokale Anreicherung von Reaktionsprodukten läßt sich bei der Durchführung von analytischen Umsetzungen in Reagensgläsern — wenn man von dem nicht immer durchführbaren Ausschütteln oder von längerem Absitzenlassen absieht — niemals erreichen. Bemerkenswert ist, daß die lokale Anreicherung eines Niederschlages dazu führen kann, daß die gleiche Umsetzung in Form einer Tüpfelreaktion kleinere Mengen eines Stoffes erfassen läßt, als die Durchführung in Form einer Eprouvettenreaktion, obwohl im letzteren Falle eine wesentlich größere Menge Probelösung zur Verfügung steht. Als Beispiele hierfür sei die Nickeldimethylglyoxim- und die Berlinerblaureaktion genannt[1]). In Form einer Eprouvettenreaktion lassen sich in 2 cm^3 Lösung 2,8 γ Nickel erkennen, was einer Grenzkonzentration 1:700000 entspricht. Bringt man hingegen einen Tropfen (0,05 cm^3) einer Nickellösung auf mit Dimethylglyoxim imprägniertes Papier, so sind noch 0,015 γ Nickel deutlich zu erkennen, die Grenzkonzentration ist demnach auf 1:3300000 verschoben. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei dem bekannten Nachweis von Ferrocyanid durch die Berlinerblaureaktion. Im Proberöhrchen durchgeführt, ist ihr positiver Ausfall bei Verwendung von 3 cm^3 einer 1:400000 verdünnten Lösung gerade noch feststellbar; bringt man hingegen einen Tropfen einer Kaliumferrocyanidlösung auf mit Ferrichlorid imprägniertes Papier, so läßt sich noch bei einer Verdünnung 1:700000 an der Bildung eines Ringes von Berlinerblau das Vorliegen von Ferrocyanid erkennen.

Wie im vorstehenden beschrieben, werden gefällte Stoffe in den Kapillaren des Papieres zurückgehalten, während gelöste Anteile weiterwandern; es kommt demnach bei der Ausführung von Tüpfelreaktionen, die zu einer Niederschlagsbildung führen, gewissermaßen zu einer Filtration in der Ebene des Papieres und das Filtrat sammelt sich dann rings

[1]) Nach Versuchen von Herrn H. J. Kapulitzas.

um einen Niederschlagsfleck in einer konzentrischen Randzone an. Dortselbst können dann durch Aufbringen eines Tropfens einer geeigneten Reagenslösung weitere Nachweise auf im Filtrat enthaltene Stoffe angeschlossen werden.

Besonders günstig gestaltet sich diese Art einer Filtration, wenn imprägniertes Papier benutzt wird, welches lediglich mit einem Lösungsbestandteil reagiert. Bringt man z. B. auf ein mit Kaliumferrocyanid imprägniertes Filtrierpapier einen Tropfen einer Lösung, welche Eisen(III)- und Aluminiumsalze enthält, so entsteht ein zentraler Kreis von Berlinerblau, an welchen sich eine feuchte Randzone anschließt, in der noch kleine Mengen von Aluminium durch Antüpfeln mit Alizarin nachgewiesen werden können. Recht instruktiv ist auch das Beispiel des Nachweises von Ferrocyanid und Rhodanid mit Ferrichlorid; bei Zusatz von Ferrichlorid zu einer ferrocyanid- und rhodanidhaltigen Lösung in einem Proberöhrchen würde ein Überschuß an einer der beiden Ionenarten die Erkennung der in geringer Menge vorhandenen anderen ohne Filtration unmöglich machen. Bringt man hingegen einen Tropfen einer $[Fe(CN)_6]''''$ und CNS'-haltigen Lösung auf Filtrierpapier, das mit Ferrichlorid imprägniert ist, so entsteht ein zentraler blauer Kreis von Berlinerblau, und davon getrennt, ein roter Saum von Eisenrhodanid[1]); auf diese Weise können noch Spuren von Ferrocyanid neben viel Rhodanid erkannt werden.

Sehr bemerkenswert ist bei Tüpfelreaktionen das Verhalten solcher Reagenzien, die gleichzeitig mit zwei oder mehreren Stoffen unter Niederschlagsbildung zu reagieren vermögen. Bekanntlich läßt sich in Lösungen durch das gleiche Fällungsmittel eine fraktionierte Fällung erzielen, wenn die Löslichkeitsprodukte der entstehenden Niederschläge hinlänglich verschieden sind; eine derartige fraktionierte Fällung ist aber bei Eprouvettenreaktionen nur dann mit Erfolg anwendbar, wenn die Konzentration der zu fällenden Stoffe nicht zu weit auseinanderliegt. Bei Tüpfelreaktionen scheinen fraktionierte Fällungen mitunter eine besonders erwünschte analytische Auswertung zu ermöglichen. So bildet z. B. die Rubeanwasserstoffsäure mit Kupfer, Nickel und Kobaltsalzen schwarze, violette bzw. braune Niederschläge, deren gleichzeitige Bildung die Erkennung der genannten Metalle in einer Lösung ihrer Salze erschwert oder unmöglich macht. Wird hingegen auf ein mit Rubeanwasserstoffsäure imprägniertes Filtrierpapier ein Tropfen einer kupfer-

[1]) G. Gutzeit, Helv. chim. Acta 12, 829. 1929. Vgl. auch S. 278.

und kobaltionhaltigen Lösung gebracht, so entsteht in der Mitte des Tüpfelfleckes ein je nach dem Kupfergehalt schwarzer Fleck bzw. olivgrüner Kreis und rings um diesen eine konzentrische braune Zone von Kobaltrubeanat. In vorliegendem Falle sind noch 0,05 γ Cu neben der 20000fachen Kobaltmenge deutlich erkennbar. Die fraktionierte Fällung auf Reagenspapier ist demnach von einer kapillaren Trennung der gefällten Produkte begleitet, welche deren Agnoszierung gestattet. Wir werden im praktischen Teile dieses Buches außer den genannten noch mehrfach Nachweisen begegnen, denen solche fraktionierte Fällungen mit daranschließender kapillarer Trennung zugrunde liegen.

Bei der Durchführung von Tüpfelreaktionen verdient schließlich noch die feine Verteilung von Niederschlägen an der Oberfläche des Papieres unsere Beachtung. Bekanntlich hängt die Lösungsgeschwindigkeit fester Stoffe von der Korngröße der zu lösenden Teilchen ab und wächst mit der freien Oberfläche. Wir können deshalb häufig feststellen, daß durch Tüpfelreaktionen gebildete Niederschläge leichter in Lösung zu bringen sind, als im Proberöhrchen aggregierte Niederschläge. Ganz allgemein wird deshalb bei solchen Umsetzungen, deren Eintritt oder Ablauf von der freien Oberfläche abhängig ist, ein besonderes Reaktionsbild zu erwarten sein, wenn ihre Durchführung in Form von Tropfreaktionen auf Papier erfolgt.

Spezieller Teil.

1. Allgemeine Bemerkungen zur Tüpfelanalyse.

Gewisse Tüpfelreaktionen und Reaktionen auf dem Filtrierpapier sind in der analytischen Chemie schon seit langem bekannt; die allgemein übliche Verwendung von Indikatorenpapieren zur schnellen Erkennung eines Wasserstoff- bzw. Hydroxylionengehaltes in Lösungen stellt beispielsweise eine ebenso typische Tüpfelreaktion dar, wie etwa die Feststellung des Endpunktes bestimmter maßanalytisch verwendeter Umsetzungen durch Vereinigung von Tropfen der Probe- und Maßflüssigkeit außerhalb des Titriergefäßes.

Jüngeren Datums sind die Bemühungen, möglichst alle oder wenigstens die größte Zahl aller Nachweise in Form von Tropfenreaktionen durchzuführen, und zwar ohne Gebrauch optischer Hilfsmittel und unter Verwendung größerer Flüssigkeitstropfen, als sie bei Durchführung gewisser Nachweise nach den Methoden der klassischen qualitativen Mikroanalyse üblich sind.

Der Nachweis einzelner Metallsalze in Lösung oder nach erfolgter Lösung eines festen Produkts läßt sich nahezu stets in Form einer Tüpfelreaktion ausführen. Diese Art der Prüfung wird sich aus ökonomischen Gründen auch dann empfehlen, wenn so große Mengen von Probegut vorhanden sind, daß sich der Nachweis auch in einem Proberöhrchen durchführen ließe. Hingegen werden Tüpfelreaktionen manchmal dringend erforderlich sein, wenn geringe Mengen von Lösungen oder festen Stoffen zur Verfügung stehen, wenn aus besonderen Gründen nur Teile des Untersuchungsmaterials verbraucht werden dürfen oder wenn ohne sichtbare Beschädigung des Untersuchungsobjektes gewisse Feststellungen gemacht werden sollen. In der Mehrzahl aller Fälle wird man mit etwa 0,5 cm^3 oder wenigen mg Substanz für die sichere Identifizierung von Verbindungen sein Auslangen finden können. Welche besonderen Nachweisarten gewählt werden sollen, wird häufig von Fall zu Fall verschieden sein. Für Zwecke der praktischen Untersuchung wird vor allem auf die Anwesenheit etwaiger Begleitstoffe Rücksicht zu nehmen sein. Die im praktischen Teil für Anionen und Kationen

angegebenen Nachweisarten stellen eine Auswahl geeigneter Tüpfelreaktionen dar; die in jedem Falle beigefügte Angabe über Erfassungsgrenze und Empfindlichkeit bietet dann für die zweckdienlichste Methode eine Orientierung, desgleichen die Aufzählung störender Bestandteile, sowie die Anführung von Grenzverhältnissen bei Gegenwart anderer Stoffe. Hierzu sei noch bemerkt, daß zuweilen auch Stoffe, die mit dem jeweils angewendeten Reagens keine Umsetzung erfahren, die Empfindlichkeit von Reaktionen herabsetzen können; die Fälle einer völligen Unbeirrbarkeit weitgehend spezifischer Nachweise sind zwar nicht unmöglich, jedoch sehr selten.

Bei der Durchführung von Tüpfelreaktionen werden vornehmlich solche Umsetzungen ausgewertet, die bereits durch die Vereinigung von je einem Tropfen der Probelösung und der Reagenslösung zustande kommen; der Zusatz des betreffenden Reagens kann mitunter auch in fester Form erfolgen. Zur Identifizierung fester Stoffe lassen sich zuweilen auch kleine Mengen desselben mit einem Tropfen Reagens zur Umsetzung bringen; gasförmige Stoffe lassen sich entweder direkt mit einem Tropfen Reagens umsetzen oder nach vorhergegangenem Auffangen in einem Wassertropfen.

Schon der Umstand, daß chemische Umsetzungen in einem kleinen Reaktionsvolumen ausgeführt werden müssen, zeigt, daß Tüpfelreaktionen nicht lediglich eine besondere Art normalerweise brauchbarer Nachweismethoden darstellen, sondern daß nur sehr empfindliche Reaktionen eine Anwendung in Form von Tüpfelreaktionen zulassen.

Sofern empfindliche und spezifische Reaktionen in Betracht kommen, werden Tüpfelreaktionen die Auffindung bestimmter Stoffe auch neben großen Mengen anderer Stoffe ermöglichen; sie können dann nicht nur als Identitätsreaktionen beispielsweise im Gange der normalen Analyse dienen[1]), sondern erlauben überdies die Lösung besonderer Aufgaben (z. B. Reinheitsprüfung usw.); aber auch die Verwendung von Reaktionen, die nicht ausgesprochen spezifisch sind, führt zum Ziele, wenn vorher eine Trennung von störenden Bestandteilen durchgeführt wird; eine solche Trennung läßt sich mit einem oder wenigen Tropfen einer Lösung bewerkstelligen, da Fällung, Filtration und Reinigung von kleinen Niederschlagsmengen auch bei Verwendung geringer Mengen an Untersuchungsmaterial möglich ist.

---

[1]) Der Lehrplan des Inst. f. analyt. Chemie an der Techn. Hochschule in Delft (Prof. Dr. C. V. van Nieuwenburg) berücksichtigt bereits weitgehend die Verwendung von Tüpfelreaktionen.

Ein besonderer Vorteil bei der Durchführung von Tüpfelreaktionen auf Filtrierpapier besteht darin, daß zuweilen unter Auswertung von Kapillarerscheinungen mittels sonst wenig spezifischer Reagenzien eindeutige Nachweise sich ermöglichen lassen, die als Eprouvettenreaktionen überhaupt nicht ausführbar sind; gerade solche Nachweise können mitunter sehr erwünscht sein.

Die Tüpfelanalyse ist durchaus eingestellt auf tunlichste Ersparnis an Material-, Zeit-, Raum- und Arbeitsaufwand; sie stellt eine halb mikrochemische, mitunter sogar, was die Erfassung kleinster Substanzmengen anbelangt, eine mikrochemische Arbeitsweise dar. Sie kommt damit dem Bestreben nach Rationalisierung der chemischen Arbeit weitgehend entgegen und das zeigt sich auch in den Behelfen, die zur Durchführung von Tropfenreaktionen erforderlich sind. Es handelt sich vornehmlich um Geräte, die in jedem chemischen Laboratorium vorhanden sind, z. T. um solche, deren Herstellung keine Schwierigkeiten bereitet. Die im nachstehenden angeführten Geräte sind für die Ausführung sämtlicher in diesem Buche aufgenommenen Nachweise ausreichend.

Bezüglich der in diesem Buche angeführten Daten für die Empfindlichkeit von Nachweisreaktionen sei bemerkt, daß dieselben, sofern nicht anderes vermerkt, sich auf reine Salzlösungen beziehen.

2. Die zur Durchführung von Tüpfelreaktionen erforderlichen Behelfe.

Die Entnahme und das Aufbringen bzw. das Zusammenbringen von Tropfen der Probe- und der Reagenslösung kann in einfacher Weise durch Abtropfen der betreffenden Lösungen von Glasstäben (ca. 20 cm Länge und 3 mm Dicke) bewerkstelligt werden. Solche Tropfen besitzen durchschnittlich ein Volumen von 0,05 cm³. Dünnere Glasstäbe (1 mm Dicke) gestatten die Entnahme kleinerer Flüssigkeitsmengen. Zweckmäßiger sind Glaspipetten von etwa 20 cm Länge, die aus Glasröhren mit 4 mm lichter Weite durch Ausziehen über der Flamme leicht herstellbar sind. Ganz kleine und stets gleichgroße Tröpfchen können aus Lösungen mittels Mikropipetten oder mittels Platindrahtösen entnommen und durch Abtropfen bzw. Abstreifen oder Abschleudern auf geeignete Unterlagen aufgebracht werden. Bei der Verwendung von Platindrähten mit Ösen kann durch Variation des Ösenumfanges und Eichung (durch Wägung eines abgeschleuderten Wassertropfens) eine annähernd genaue Angabe der verwendeten Flüssigkeitsmenge gemacht

werden; derartige Platinösen sind durch Eindrehen bzw. durch Verlötung verschieden dicker Platindrähte leicht herstellbar. Die Fixierung solcher Platindrähte, die übrigens auch für Aufschlußoperationen Verwendung finden, erfolgt in üblicher Weise durch Einschmelzen in Glasstäbe oder -röhren, welche mittels Kork- oder Kautschukstöpsel in Hartglaseprouvetten einsetzbar sind. Ein Vermerk über die Tropfengröße der jeweilig zu erfassenden Flüssigkeitsmenge ist zweckmäßig.

Glasstäbe und Pipetten sind in genügender Zahl (20—30 Stück) vorrätig zu halten, ihre Aufbewahrung erfolgt am besten durch Einstellen (mit dem verjüngten Ende nach unten) in ca. 15 cm hohe Porzellanbecher, die 20—30 Stück aufnehmen.

Die Entnahme von Tropfen der Reagenslösungen kann fast stets aus Tropfflaschen, noch besser aus Pipettenflaschen erfolgen; solche Flaschen besitzen den Vorteil, daß größere Mengen von Reagenslösungen in geeigneter Konzentration und staubdicht vorrätig gehalten werden können. Die Reagensflaschen mit einem Inhalt von etwa 50 cm³, sowie Pulvergläser zur Aufnahme von festen Reagenzien, ferner Reagenspapiere sind in entsprechender Anzahl eventuell auf Etagegestellen an Arbeitstischen vorrätig zu halten.

Sehr zweckmäßig ist für viele Fälle die Verwendung der von F. Pavelka[1]) beschriebenen Tüpfeleprouvette (Fig. I). Das Apparatchen gestattet die Auflösung kleiner Mengen von festen Proben (Legierungen, Minerale usw.), Abdampfung, Lösung eines Trockenrückstandes usw. und eine tropfenweise Entnahme von Lösungen in ökonomischer Weise, ohne daß Verluste zu befürchten wären.

Peinlichste Reinhaltung der bisher genannten Glasgeräte versteht sich von selbst. Die Reinigung und Entfettung kann durch Einstellen in Chromschwefelsäure oder in eine Mischung von Schwefelsäure und Wasserstoffperoxyd und hernachfolgendes Waschen mit reinem Wasser und Trockenwischen bewirkt werden.

Die Vereinigung von Tropfen der miteinander reagierenden Lösungen kann entweder auf Tüpfelplatten, in Mikroporzellantiegelchen (Inhalt ca. 1 cm³) oder auf Filtrierpapier erfolgen. Tüpfelplatten sind aus glasiertem Porzellan hergestellt und enthalten in der Regel 6—12 nebeneinander liegende gleichartige Vertiefungen, die etwa 0,5—1 cm³ Flüssigkeit aufzunehmen gestatten. Es empfiehlt sich, mehrere Tüpfelplatten mit verschieden großen Vertiefungen vorrätig zu halten. Bei Reaktionen,

[1]) Mikrochemie 4, 200. 1926.

die zu farbigen Umsetzungsprodukten führen, läßt die weiße Porzellanunterlage sehr geringe Farbunterschiede erkennen; sind nicht nur Reaktionsprodukte, sondern auch die zur Verwendung gelangenden Probelösungen oder Reagenzien farbig, dann erleichtert die Anstellung von Parallelversuchen in den nebeneinander liegenden Vertiefungen der Tüpfelplatte die Erkennung von Farbänderungen ungemein. Handelt es sich um die Feststellung hellfarbiger oder farbloser Niederschläge oder Trübungen, dann sind Tüpfelplatten aus schwarzem Porzellan sowie schwarze, flache Porzellanschälchen zweckmäßig; auch kleine Uhrgläser, die auf schwarzes oder weißes Glanzpapier aufgelegt werden, können bei der Durchführung von Tüpfelreaktionen Anwendung finden.

Ist bei der Ausführung von Tüpfelreaktionen eine Erwärmung erforderlich, so werden zweckmäßig Mikroporzellantiegel verwendet. Sehr empfehlenswert ist auch die Bereithaltung eines Quarzuhrglases, auf dem nicht nur kleine Flüssigkeitsmengen schnell eingeengt bzw. abgedampft werden können, sondern auch Veraschungen möglich sind, an die sich weitere Operationen (Antüpfeln, Auflösen usw.) anschließen lassen. Die Tüpfelplatten sind stets sehr sauber zu halten und besonders ist darauf zu achten, daß sich oft dünne Fetthäutchen ansetzen, die ein Zusammenschließen von nebeneinander aufgetragenen Flüssigkeitstropfen verhindern; es empfiehlt sich daher, die Tüpfelplatten zeitweilig mit Alkohol und Äther zu reinigen.

Ein besonderer Vorteil bei der Anwendung von Tüpfelplatten, Mikrotiegeln und Uhrgläsern liegt darin, daß sie die Bearbeitung beliebig stark saurer oder alkalischer Flüssigkeiten gestatten. Dies ist bei der Anwendung von Filtrierpapier nicht der Fall, weil stark saure Lösungen häufig ein Zerfressen, stark alkalische Lösungen ein ebenso unliebsames Aufquellen des Papiers zur Folge haben. Hingegen bietet die Ausführung von Tüpfelreaktionen auf Filtrierpapier durch die Verwertung von Kapillaritätserscheinungen zuweilen wieder Vorteile, die bei Verwendung von Porzellan- bzw. Glasunterlagen nicht bestehen. (Vgl. S. 108.)

Als bestens geeignetes Papiermaterial kann das sogenannte Tüpfelpapier von Schleicher & Schüll (Nr. 601) empfohlen werden, welches die Fähigkeit besitzt, den darauf gebrachten Tropfen rasch aufzunehmen, ohne demselben eine so große Ausbreitung wie auf weichem Filtrierpapier zu ermöglichen.

Für manche Reaktionen ist jedoch dieses Papier, da es noch kleine Mengen von Verunreinigungen (z. B. Fe und P_2O_5) enthält, nicht verwendbar. In solchen Fällen sind quantitative Filtrierpapiere (Schl. & Sch.

Nr. 589) heranzuziehen. Hierzu sei bemerkt, daß beispielsweise dieselbe Tüpfelreaktion (vgl. S. 309) auf (gehärteten) „Blaubandfiltern“ (Schl. & Sch. Nr. 589) ausgeführt empfindlicher sein kann als bei der Ausführung auf „Weißband“- oder „Schwarzbandfiltern“.

Das Filtrierpapier kann in der üblichen Original-Rund- bzw. Rechteckform oder in viereckigen Streifchen (2×2 cm) vorrätig gehalten werden; empfehlenswert ist die Aufbewahrung in sog. Petrischalen.

Imprägnierte Reagenspapiere sind zumeist durch Einlegen von Streifchen quantitativer Filterpapiere in hinreichend konzentrierte Reagenslösungen und hernachfolgendes Trocknen durch Aufhängen im geheizten Trockenschrank selbst herzustellen. Sehr zweckmäßig ist das Aufbringen von Reagenzien auf Filtrierpapier durch Zerstäubung, wofür sich der Zerstäubungsapparat (Fig. II) gut eignet.

Die Trennung fester und flüssiger Phasen vor oder nach Entnahme eines Tropfens der Probelösung ist bei Tüpfelreaktionen häufig erforderlich; liegen größere Flüssigkeitsmengen vor und kommt es auf eine Weiterverarbeitung des Bodenkörpers nicht an, dann kann die Flüssigkeitsentnahme mittels einer kleinen Glaspipette erfolgen, die an ihrem verjüngten Ende mit einem Wattebausch verschlossen ist, der pinselartig herausragt (Fig. III). Führt man die Pipette mit dem freien Watteende in eine Suspension ein, so erhält man durch Aufsaugen im Glasrohr eine niederschlagsfreie Flüssigkeit, die auch klar abläuft, wenn man nach Herausziehen des Wattebausches das Ende der Pipette sauber abwischt. Besser und auch für die weitere Verarbeitung kleiner Mengen von Flüssigkeit und Bodenkörper geeignet ist die Abtrennung von Niederschlagsteilchen durch Zentrifugieren, weshalb zumindest eine kleine Handzentrifuge zu den Arbeitsbehelfen der Tüpfelanalyse gehört. Das Abschleudern kann in den Emichschen Spitzröhrchen[1]) erfolgen (Fig. IV), aus denen dann nach Sedimentation des Niederschlages die Entnahme klarer Flüssigkeitströpfchen durch Kapillarpipetten erfolgen kann. Zweckmäßig ist häufig auch die Fällung auf einem Glasfilterröhrchen (Fig. V), welches nach Einlagerung in ein kleines Proberöhrchen und Zentrifugieren eine saubere Abtrennung von Niederschlag und Lösung und nötigenfalls auch Waschen des Niederschlages ermöglicht.

Erwärmung. Ist bei Tüpfelreaktionen Erhitzung zur Herbeiführung vollständiger Umsetzungen erforderlich, so kann das Papier mit den aufgebrachten Tropfen über ein Mikroflämmchen gehalten

[1]) Vgl. F. Emich, Lehrbuch der Mikrochemie, 2. Aufl. München 1926, S. 30.

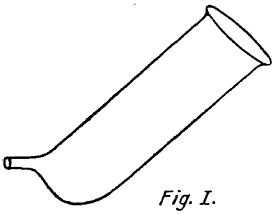


Fig. I.

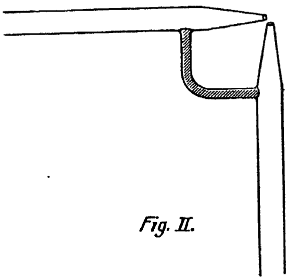


Fig. II.

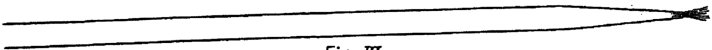


Fig. III.



Fig. IV.

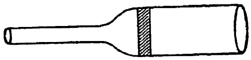


Fig. V.

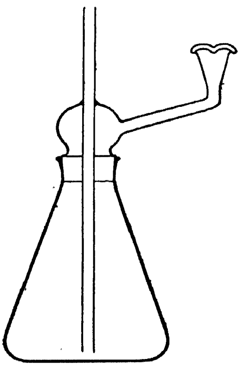


Fig. VI. (1/4 nat. Gr.)

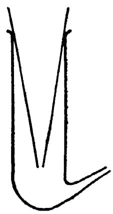


Fig. VII.

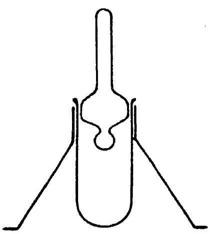


Fig. VIII.

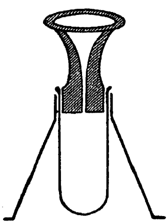


Fig. IX.

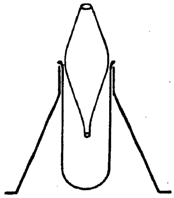


Fig. X.

werden; auch Auflegen des Papieres auf den Glimmerrauchfang eines angezündeten Mikrobrenners ist vorteilhaft. Wo angängig, wird man jedoch Tropfreaktionen, bei denen ein Erwärmen notwendig ist, in Mikroporzellantiegeln oder auf Uhrgläsern ausführen, die auf eine vorher erhitzte Asbestplatte oder ein ebensolches Drahtnetz gestellt werden oder man erwärmt unmittelbar über freier Flamme nach Auflage des Tiegels bzw. des Uhrglases auf ein Tondreieck. Zum Umrühren sind kapillar ausgezogene Glasstäbe oder Platindrähte verwendbar.

Das Dämpfen oder Räuchern kann zweckmäßig mit Hilfe des in Fig. VI abgebildeten Apparates ausgeführt werden, dessen Teile kaum einer weiteren Erläuterung bedürfen. Die in dieser Abbildung dargestellte Tulpe erlaubt die Auflage eines Filtrierpapieres oder eines Uhrgläschens zwecks Erhitzung im Wasserdampf. Der Apparat ist auch für die Verdampfung leicht siedender Flüssigkeiten geeignet. Durch Erhitzung von Ammoniak oder Bromwasser im Kölbchen kann auch Ammoniak oder Brom zur beliebig langen Einwirkung gebracht werden. Dieselben Dienste leistet übrigens auch das Auflegen von Filtrierpapier über ein geöffnetes, mit Ammoniak oder Brom gefülltes weites Wägegläschen, das nach Gebrauch wieder verschlossen wird.

Aufschluß im Schmelzfluß ist bei der Untersuchung von Silicaten oder anderen in Säuren unlöslichen Stoffen, sowie bei Oxydationsschmelzen häufig erforderlich; er kann mit kleinen Substanzmengen nach Mischung mit $NaKCO_3$ oder $NaHSO_4$ bzw. Na_2CO_3—KNO_3 durch Erhitzen in der Öse eines Platindrahtes bewirkt werden. Häufig ist auch die Verwendung einer WEDEKINDschen Magnesiarinne oder eines Magnesiastäbchens ausreichend. Für die innige Durchmischung des Aufschlußgutes ist eine kleine Achatreibschale mit Pistill geeignet.

Auffangen von Gasen in Flüssigkeitströpfchen. Für den Nachweis von Carbonaten, Sulfiten und Sulfiden usw. ist häufig aus den entsprechenden Salzen die Entbindung von Gasen und deren Auffangen in einem Tropfen Wasser oder Reagenslösung erforderlich. Hierzu ist die Verwendung eines von O. RÖSSLER[1]) beschriebenen Apparates geeignet, durch welchen Gasverluste weitgehend herabgesetzt werden. Der Apparat (vgl. Fig. VII) kann folgendermaßen hergestellt werden:

Man zieht ein kleines Reagensglas oder ein dünnwandiges Glasrohr unten zu einem Kapillarfaden aus, biegt diesen nach oben und schneidet ihn in etwa 1 cm Entfernung von der Biegung ab. Aus einem anderen

[1]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 20, 2629. 1887.

in das erste Reagensglas passenden Reagensglas oder aus einer geeigneten etwas dünneren Glasröhre macht man sich einen Kapillartrichter, dessen oberer Teil in den Hals des ersten Gefäßes paßt und dessen Spitze etwa 1—1,5 cm vom Boden der Schnabelröhre absteht. In das trockene, geschnäbelte Rohr wird die zu untersuchende Substanz gebracht und dann der Kapillartrichter eingesetzt, der (beispielsweise) mit soviel Barytwasser gefüllt ist, als durch die doppelte Oberflächenspannung gut festgehalten werden kann. Am unteren Ende hängt dann ein kleiner Tropfen Flüssigkeit ohne große Tendenz zum Herabfallen. Nun taucht man den unteren Teil des Apparates in Salzsäure, die Säure fließt durch den Kapillarschnabel ein, entbindet Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd u. dgl., welche dann in dem hängenden Tropfen absorbiert oder zur Reaktion gebracht werden kann, während der Schnabel selbst durch einen kapillar festgehaltenen Flüssigkeitsfaden geschlossen bleibt. Zweckmäßig wird der Apparat in einen Halter eingespannt, um Beobachtungen ungestört vornehmen zu können.

Der Rösslersche Apparat bietet den Vorteil, daß eine Reaktion mit derselben Substanzmenge nochmals wiederholt werden kann. Wenn es sich beispielsweise um den Nachweis von Kohlendioxyd durch Trübung eines Barytwassertropfens handelt, so kann durch einen kurzen Schlag auf die Öffnung des Kapillartrichters der hängende, bereits getrübte Bariumhydroxydtropfen zum Abfallen und an seine Stelle ein neuer Tropfen gebracht werden. Zugleich wird die Kohlensäure des abfallenden Tropfens durch Berührung mit der am Boden liegenden Säure wieder regeneriert.

Als sehr brauchbar für das Auffangen kleiner Gasmengen durch Flüssigkeitströpfchen hat sich auch der in Fig. VIII dargestellte Apparat[1]) erwiesen:

Er besteht aus einer kleinen, ca. 1 cm^3 fassenden Glashülse, welche mit einem eingeschliffenen Aufsatzstück verschlossen ist. An diesem befindet sich ein Glasknopf, welcher zum Aufbringen der Reagenslösung dient. In der Glashülse wird aus der Probe das nachzuweisende Gas eventuell unter Erwärmung entwickelt und in dem am Glasknopf hängenden Reagenstropfen aufgefangen. Da die Apparatur luftdicht geschlossen ist, kann das Gas nicht entweichen und wird bei genügend langer Einwirkung quantitativ von dem Reagenstropfen aufgenommen.

[1]) F. Feigl und P. Krumholz, Mikrochemie, Pregl-Festschrift, 1929, 83.

Anstatt das Reagens in den Apparat einzuführen und unmittelbar auf dieses das Gas einwirken zu lassen, kann letzteres auch in einem Wassertropfen aufgefangen und auf eine Tüpfelplatte oder in einem Mikrotiegel abgespült und darauf mit dem Reagens zusammengebracht werden.

Wenn es sich darum handelt, ein bestimmtes Gas nachzuweisen, das gleichzeitig mit größeren Mengen anderer Gase entwickelt wird, dann empfiehlt es sich, den in Fig. IX abgebildeten Apparat zu verwenden. Derselbe besitzt das gleiche Entwicklungsgefäß wie der früher angegebene Apparat (Fig. VIII); lediglich der Verschluß wird hier durch ein Glastrichterchen besorgt, auf welches ein mit einem entsprechenden Adsorptionsmittel durchtränktes Filterchen aufgelegt wird. Das Filter gestattet den Durchgang indifferenter Gase und hält nur das nachzuweisende Gas zurück, indem es dieses in eine nicht flüchtige Verbindung umwandelt, die durch eine Tüpfelreaktion identifiziert werden kann.

Auch der in Fig. X abgebildete Apparat läßt sich zuweilen mit Vorteil verwenden; er besitzt das gleiche Entwicklungsgefäß, wie die beiden zuletzt angeführten Apparate, lediglich der Aufsatz ist verschieden, indem der Abschluß des Entwicklungsgefäßes durch ein locker aufsitzendes, beiderseits verjüngtes Glasrohr erfolgt. Das untere kapillare Ende des Röhrchens wird durch Eintauchen in einen Tropfen der jeweils verwendeten Reagenslösung etwa zu 1 mm gefüllt und außen abgewischt. Sofern das in Freiheit gesetzte Gas mit dem Reagens ein farbiges Umsetzungsprodukt liefert, ist dieses dann in der Kapillare deutlich sichtbar.

3. Nachweise von Metallen.

A. Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe.

a) Gruppe der basischen Sulfide.

Silber.

1. Nachweis mit Kaliumchromat.

Die Bildung des leuchtend roten Silberchromates aus ammoniakalischer Silberlösung, Kaliumchromat und Essigsäure gemäß

$$2\,[Ag(NH_3)_2]^{\cdot} + CrO_4'' + 2\,CH_3COOH = Ag_2CrO_4 + 2\,(NH_4)C_2H_3O_2$$

läßt folgenden Silbernachweis zu:

Ausführung. Ein Tropfen der Probelösung wird auf einem Uhrglas mit einem Tropfen Ammoncarbonat gefällt und vom entstandenen Niederschlag abfiltriert. Ein Tropfen des klaren Filtrats wird hierauf auf Filtrierpapier mit einem Tropfen einer essigsauren Kaliumchromatlösung zusammengebracht; war Silber vorhanden, so entsteht ein roter Kreis von Silberchromat.

Erfassungsgrenze: 2 γ Silber.
Grenzkonzentration: 1 : 25000.
Reagenzien: 1. Ammoncarbonatlösung
2. 1proz. Kaliumchromatlösung, die in bezug auf Essigsäure normal ist.

2. Nachweis mit Zinnchlorür[1]).

Ammoniakalische Silberlösungen werden durch Zinnchlorür gemäß

$$2\,[Ag(NH_3)_2]^{\cdot} + Sn^{\cdot\cdot} + 2H^{\cdot} = 2Ag + Sn^{::} + 2NH_4^{\cdot}$$

reduziert und die Abscheidung von elementarem Silber bietet dann eine eindeutige Nachweismöglichkeit für dieses Element; Voraussetzung hierfür ist, daß eine Trennung des löslichen Silberamminsalzes von den mit Ammoniak fällbaren Ionen des Quecksilbers und Wismuts voraus-

[1]) N. A. Tananaeff, Z. anorg. Ch. 140, 320. 1924.

gegangen ist, da diese Elemente durch Ammoniak und Zinnchlorür gleichfalls zu Metall reduziert werden. Die Anwesenheit von anderen amminsalzbildenden Ionen, wie die des Kupfers, Cadmiums, Zinks und Nickels, beeinträchtigt den Silbernachweis nicht, die Anwesenheit von Blei-, Wismut-, Eisen-, Aluminium-, und Uranylionen nur insofern, als beträchtliche Mengen von Silberamminsalz durch Adsorption zurückgehalten werden können. War die Probelösung stark sauer oder enthielt sie Ammonsalze, so ist zunächst Abdampfen und Durchglühen auf einem Porzellantiegeldeckel nötig, weil sonst Gefahr besteht, daß sich außer Silberammin- auch lösliche Quecksilberamminsalze bilden, welche gleichfalls durch Zinnchlorür reduziert werden könnten.

Ausführung. Ein Tropfen der zu prüfenden Lösung wird auf einem Uhrglas mit einem Überschuß von Ammoniak versetzt und vom etwa entstandenen Niederschlag filtriert (Absaugen oder Zentrifugieren). Ein Tropfen des klaren Filtrats wird hierauf auf Filtrierpapier mit einem Tropfen Stannochlorid zusammengebracht; waren Silbersalze zugegen, so entsteht ein schwarzer Fleck von metallischem Silber.

Erfassungsgrenze: 0,1 γ Silber.
Grenzkonzentration: 1 : 500000.
Reagenzien: 1. Verd. Zinnchlorür-Lösung.
2. Ammoniak.

3. Nachweis mit Mangannitrat und Lauge[1]).

Beim Zusammenbringen von Mangan-, Silbersalzlösungen und Alkalien (KOH, NaOH oder NH_3) entsteht ein schwarzer Niederschlag[2]) von Braunstein und elementarem Silber, gemäß:

$$Mn^{\cdot\cdot} + 2Ag^{\cdot} + 4OH' = MnO_2 \cdot H_2O + 2Ag + H_2O.$$

Die Umsetzung erfolgt schon bei außerordentlich geringer Silberionkonzentration, so daß auch Silberchlorid durch die Bildung der dunkelfarbigen Reaktionsprodukte nachgewiesen werden kann.

Mercurosalze dürfen nicht zugegen sein, da diese bekanntlich bei Berührung mit Alkalien unter Bildung von fein verteiltem elementaren Quecksilber eine Schwarzfärbung liefern. Bei Anwesenheit von Mercurisalzen, welche sich gegenüber Mangansalzen und Lauge ebenso wie Silber-

[1]) N. A. Tananaeff und Iw. Tananaeff, Z. anorg. Ch. **170**, 120. 1928.
[2]) Vgl. auch D. Balarew, Z. anal. Ch. **60**, 392. 1921.

salze verhalten, ist die vorherige Isolierung von Silberchlorid erforderlich. Die Isolierung von Silberchlorid ist auch bei Anwesenheit solcher Metalle vorteilhaft, welche farbige Hydroxyde liefern und dadurch die Empfindlichkeit des Nachweises herabsetzen.

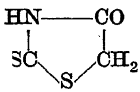
Ausführung. Auf Filtrierpapier wird 1 Tropfen Salzsäure gebracht und in die Mitte des Tüpfelfleckes 1 Tropfen der Probelösung und hernach noch 1 Tropfen Salzsäure aufgetragen. Wird dann mit je 1 Tropfen Mangannitrat und Natronlauge versetzt, so färbt sich der Tüpfelfleck schwarz.

Erfassungsgrenze: 2 γ Silber.
Grenzkonzentration: 1:25000.

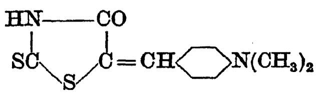
Die Empfindlichkeit des Nachweises läßt sich auf folgende Weise erhöhen. Auf Filtrierpapier wird 1 Tropfen Salzsäure gebracht und der Tüpfelfleck mit einer Kapillare, die 0,025—0,03 cm^3 der Probelösung enthält, derart in Berührung gebracht, daß nur ein Teil des Tropfens auf das Papier ausfließt. Dann wird ein zweites Tröpfchen Salzsäure aufgebracht und wieder mit der Kapillare berührt. Das abwechselnde Auftragen von Salzsäure und der zu prüfenden Lösung wird 3—5 mal wiederholt und erst dann Mangannitrat und Lauge zugesetzt. Auf diese Weise sind noch 0,3 γ Silber in 1 Tropfen von 0,025 cm^3 nachweisbar.

4. Nachweis mit p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin[1]).

Das Rhodanin



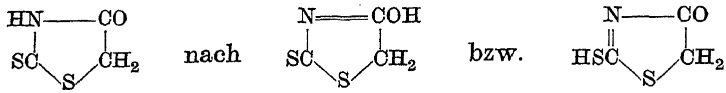
sowie Abkömmlinge dieser Verbindung mit intakter NH-Gruppe bilden in saurer Lösung unlösliche Silbersalze, in denen das Silberatom den Wasserstoff der cyclischen NH-(Imin-)Gruppe ersetzt. Das Silbersalz des p-Dimethylaminobenzylidenrhodanins



ist von rotvioletter Farbe und entsteht selbst aus überaus verdünnten sauren Silbersalzlösungen auf Zusatz einer acetonigen Lösung des

[1]) F. Feigl, Z. anal. Ch. 74, 380. 1928.

Reagens. Die spezifische Wirkung des p-Dimethylaminobenzylidenrhodanins besteht lediglich in saurer Lösung. In alkalischer Lösung erfolgt durch eine tautomere Umlagerung der Stammkomponente



die Bildung von OH- bzw. SH-Gruppen in einem solchen Ausmaß, daß eine Umsetzung unter Niederschlagsbildung mit nahezu allen Schwermetallsalzen möglich ist, die zum Teil unter Sulfidbildung zu einer Zersetzung des Rhodaninmoleküls führt.

In saurer Lösung reagiert das p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin außer mit Silber lediglich noch mit Quecksilber-, Gold-, Platin-, Palladium- sowie mit Cuprosalzen, welch letztere ja auch sonst hinsichtlich der Bildung unlöslicher Verbindungen besondere Ähnlichkeit mit den einwertigen Silberionen aufweisen. Unter geeigneten, leicht realisierbaren Versuchsbedingungen (vgl. später) ist jedoch der Nachweis von Silber auch neben Quecksilber-, Gold-, Platin- und Palladiumsalzen durchführbar und eindeutig.

Ausführung. Auf Filtrierpapier oder auf eine Tüpfelplatte wird ein Tropfen der salpeter- oder schwefelsauren Probelösung gebracht und mit 1 bis 2 Tropfen einer 0,03proz. acetonigen p-Dimethylaminobenzylidenrhodaninlösung angetüpfelt. Es entsteht dann je nach der vorliegenden Silbermenge ein rotvioletter Niederschlag oder Fleck bzw. eine ebensolche Färbung; ein positiver Ausfall der Reaktion ist auch bei geringen Silbermengen trotz der gelbbraunen Eigenfarbe des Reagens deutlich erkennbar. (S. Farbtafel I, Abb. 1.)

Bei sehr verdünnten Silberlösungen empfiehlt es sich, nachträglich einen Tropfen n-Salpetersäure aufzutragen, wodurch die Eigenfarbe des Reagenzes zum Verschwinden gebracht wird und die Farbe des roten Silbersalzes deutlicher hervortritt. Lediglich bei sehr geringen Silbergehalten ist darauf zu achten, daß die Probelösung nicht zu stark sauer ist.

Erfassungsgrenze: 0,5 γ Silber.

Grenzkonzentration: 1 : 100000.

Reagenzien: 1. n-Salpetersäure

2. Lösung von 0,03 g p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin in 100 g Aceton.

Darstellung von p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin.

Ausgangsmaterial ist das Rhodanin, das nach M. NENCKI[1]) folgendermaßen dargestellt wird: 1 Mol. Gewicht Monochloressigsäure wird im doppelten Gewicht Wasser gelöst und mit 3 Mol. Gewichten Ammonrhodanid auf 70 Grad erhitzt.

$$2NH_4 \cdot CNS + CH_2Cl \cdot COOH + H_2O = C_3H_3NOS_2 + 2NH_3 + CO_2 + NH_4Cl.$$

Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem hellgelben Kristallbrei, der nach einigen Stunden abgesaugt und unter Zusatz von Tierkohle aus heißem Wasser umkristallisiert wird. Das Rhodanin bildet lichtgelbe, blättrige Kristalle vom F.P. 168° bis 170°. (Ausbeute ca. 70—80%.)

Äquimolekulare Mengen Rhodanin und p-Dimethylaminobenzaldehyd werden in Eisessig gelöst und 1 Stunde am Rückflußkühler erwärmt.

Das Kondensationsprodukt kristallisiert entweder direkt aus oder es wird durch Zusatz von Wasser oder Alkohol ausgefällt und kann aus siedendem Alkohol umkristallisiert werden.

Nachweis neben Quecksilber.

Bei Anwesenheit von Quecksilbersalzen, die mit p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin ebenfalls unter Bildung farbiger Niederschläge reagieren, kann Silber nach einer der folgenden Methoden erkannt werden:

Ausführung. a) Ein Tropfen der Probelösung wird auf der Tüpfelplatte mit 1 Tropfen einer 5proz. Kaliumcyanidlösung verrührt, wodurch die löslichen Verbindungen $K[Ag(CN)_2]$ und $Hg(CN)_2$ entstehen. Wird nun ein Tropfen der Reagenslösung und hierauf ein Tropfen 2n-Salpetersäure zugesetzt, so entsteht das farbige Silber-p-dimethylamino-benzylidenrhodanin, während das nicht dissoziierte Mercuricyanid gegenüber dem Reagens unwirksam bleibt.

b) 1 Tropfen der Probelösung wird auf Filtrierpapier oder auf der Tüpfelplatte mit p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin gefällt und hierauf werden einige Tropfen verdünnter Salzsäure oder Ammonchlorid zugesetzt. Die organische Quecksilberverbindung wird unter Bildung von wenig dissoziiertem $HgCl_2$ gelöst, während die Silberfällung bestehen bleibt, da das Silberrhodanin unlöslicher ist als Silberchlorid.

Die Anwendung des unter b) beschriebenen Verfahrens empfiehlt sich stets dann, wenn neben Quecksilber- auch Kupfersalze zugegen sind, da in diesem Falle bei Anwendung von Kaliumcyanid lösliche Cuprocyanide entstehen würden, deren Dissoziation in Cuproionen hinreichend ist, um mit dem Reagens unter Bildung eines unlöslichen, roten Cuprosalzes zu reagieren, welches die Anwesenheit von Silber vortäuschen könnte.

[1]) M. NENCKI, J. pr. Ch. **16**, 2. 1877.

Zum Nachweis von Silber in einem Gemisch von Blei-, Mercuro- und Silberchlorid[1]), etwa im Verlaufe des systematischen Analysenganges, wird dasselbe mit einer 5proz. Kaliumcyanidlösung übergossen und ein Tropfen des Filtrates auf der Tüpfelplatte mit 1 Tropfen einer alkoholischen Lösung des Reagens und 2 Tropfen 2 n-Salpetersäure versetzt.

Bei Anwesenheit von Silber entsteht eine Rotfärbung, welche bei kleinen Silbermengen zweckmäßig mit einem Blindversuch verglichen wird.

Erfassungsgrenze: 0,63 γ Silber. } neben der 100fachen Menge
Empfindlichkeit: 1 : 80000. } $PbCl_2$ und $HgCl_2$

Nachweis von Silber in Münzen oder Versilberungen.

Ausführung. Um Silber in Legierungen oder Beschlägen ohne sichtbare Beschädigung des Untersuchungsobjektes zu erkennen, kann folgendermaßen vorgegangen werden: Auf einer sogenannten Strichtafel (aus unglasiertem Porzellan) wird mit dem zu untersuchenden Material ein haarfeiner Strich gezogen, auf diesen ein Tropfen verdünnter Salpetersäure aufgetragen und die Platte über eine Flamme gehalten, bis die Säure eingetrocknet ist. Hierauf wird die Strichtafel in eine acetonige Lösung von p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin eingetaucht, der einige Tropfen Salpetersäure (D = 1,2) zugesetzt sind. An Stelle des Striches erscheint dann eine breite, rotviolette Zone der Silberverbindung, die selbst bei zweistündigem Liegen in reinem Aceton bestehen bleibt.

Durch die vorstehend angegebene Art des Silbernachweises läßt sich auch eine Störung durch gleichzeitig anwesendes Quecksilber ausschalten, indem durch Glühen des Striches oder eines abgedunsteten Tropfens einer Probelösung sich Quecksilbersalze verflüchtigen lassen, so daß bei der hernach folgenden Behandlung mit verdünnter Salpetersäure lediglich Silbernitrat zurückbleibt, das sich mittels p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin leicht nachweisen läßt.

Nachweis neben Gold, Platin und Palladium[2]).

Gold-, Platin- und Palladiumsalze liefern mit p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin in saurer Lösung gleichfalls farbige Niederschläge; trotzdem kann Silber (bei Abwesenheit von Kupfersalzen) auch neben den genannten Metallen nachgewiesen werden, wenn die Umsetzung

[1]) K. HELLER u. P. KRUMHOLZ, Mikrochemie 7, 214. 1929.
[2]) Nach Versuchen mit den Herren P. KRUMHOLZ und E. RAJMANN.

in cyanionhaltiger Lösung erfolgt. Während nämlich eine Lösung des komplexen $K[Ag(CN)_2]$ nach Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure in Gegenwart des Reagens Silberdimethylaminobenzylidenrhodanin bildet, reagieren unter den gleichen Bedingungen Gold-, Platin- und Palladiumsalze nicht.

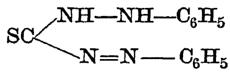
Ausführung. Ein Tropfen der tunlichst schwach sauren Probelösung wird auf der Tüpfelplatte mit einem Tropfen Kaliumcyanidlösung verrührt, ein Tropfen der Reagenslösung zugesetzt und unter Umrühren mit verdünnter Salpetersäure angesäuert. Eine Rosafärbung zeigt die Anwesenheit von Silber an.

Erfassungsgrenze: 1 γ Silber } neben der 4000fachen
Grenzkonzentration: 1:50000 } Menge Gold.
Erfassungsgrenze: 2,5 γ Silber } neben der 300fachen
Grenzkonzentration: 1:20000 } Menge Palladium.

Reagenzien: 1. 10proz. Kaliumcyanidlösung.
2. 0,03proz. alkohol. Lösung von p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin.
3. Salpetersäure (1:4).

4. Nachweis mit Dithizon[1]).

Silbersalze reagieren mit einer Lösung von Dithizon (Diphenylthiocarbazon)



in Tetrachlorkohlenstoff unter Bildung eines feinen violetten Niederschlages, der sich im Tetrachlorkohlenstoff verteilt. Bei Gegenwart von Edelmetallen und Quecksilbersalzen ist der Nachweis nicht anwendbar, da diese unter den Versuchsbedingungen gleichfalls durch Dithizon gefällt werden; bei Anwesenheit von Blei-, Zink- und Antimonsalzen läßt sich Silber nachweisen, wenn man die Fällung in alkalischer Lösung unter Zusatz von Seignettesalz vornimmt.

Ausführung. In einem kleinen Reagenzglas wird ein Tropfen der neutralen oder schwach alkalischen Probelösung mit einem Tropfen einer verdünnten Lösung von Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff kräftig geschüttelt; hierbei bildet sich in der Tetrachlorkohlenstoffschichte ein feiner violetter Niederschlag.

[1]) H. Fischer, Z. angew. Ch. 42, 1025. 1929; Mikrochemie 8, 319. 1930.

Erfassungsgrenze: 0,05 γ Silber in neutraler Lösung.
0,3 γ Silber bei Gegenwart von 2% Ammoniak.
0,3 γ Silber bei Gegenwart von 4% Natronlauge.

Reagenzien: Lösung von 1—2 mg Dithizon in 100 cm³ Tetrachlorkohlenstoff.

Ammonsalze und kleine Mengen von Essigsäure setzen die Empfindlichkeit des Silbernachweises weitgehend herab.

Darstellung von Dithizon[1]).

Zu einer ätherischen Lösung von Phenylhydrazin wird Schwefelkohlenstoff hinzugefügt; unter Erwärmung erfolgt hierbei Abscheidung der Molekülverbindung $(C_6H_5NH \cdot NH_2)_2 \cdot CS_2$. Nach Filtration und Waschen mit Äther wird die Verbindung abgepreßt und an der Luft getrocknet. Hierauf wird sie in dünner Schichte auf dem Ölbad auf 100—110° erhitzt. Die Masse schmilzt und entwickelt gemäß $(C_6H_5NH \cdot NH_2)_2 CS_2 = (C_6H_5NH \cdot NH)_2 CS + H_2S$ reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff, welcher durch Einleiten von Kohlendioxyd entfernt wird. Die Erwärmung wird so lange fortgesetzt, bis der Schwefelwasserstoff vertrieben ist und deutlicher Geruch nach Ammoniak auftritt. Nach dem Erkalten wird die Masse verrieben, mit wenig Alkohol ausgezogen und das gebildete Diphenylthiocarbazid aus heißem Alkohol (längeres Kochen ist zu vermeiden) umkristallisiert.

Zwecks Überführung in das Carbazon wird fein zerriebenes Diphenylthiocarbazid 10—15 Minuten mit einer mäßig konzentrierten alkoholischen Lösung von Kalilauge gekocht. Hierbei geht bis auf eine geringe Menge eines dunklen Harzes alles in Lösung. Die filtrierte dunkelrote Lösung scheidet auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure das Dithizon in blauschwarzen Flocken ab. Reinigung durch Lösung in Lauge und Fällung mit verdünnter Schwefelsäure.

Für den Nachweis von Silber bei Anwesenheit von Blei-, Zink- und Antimon(III)salzen in alkalischer tartrathaltiger Lösung gelten nachstehende Erfassungsgrenzen und Grenzkonzentrationen:

Tabelle 6.

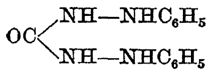
Verwendetes Fremdmetallsalz	Erf. Gr. γ in 0,05 cm³	Menge des Fremdmetalles in γ	Seignettesalz mg in 0,05 cm³	Natronlauge mg in 0,05 cm³	Verhältnis Silber zu Fremdmetall
$Pb(C_2H_3O_2)$ aq . .	0,5	4570	10	3,6	1 : 9140
$ZnSO_4 \cdot$ aq	0,5	1000	5	3	1 : 2000
K-Antimonyltartrat	0,5	900	5	3	1 : 1800

[1]) E. Fischer, Lieb. Ann. 190, 16, 118. 1878; E. Fischer und E. Besthorn, Lieb. Ann. 212, 316. 1881.

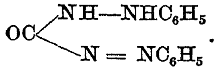
Quecksilber[1]).

1. Nachweis mit Diphenylcarbazid[2]).

Quecksilbersalze liefern mit Diphenylcarbazid



in saurer Lösung violette bis blaue Niederschläge, deren Zusammensetzung nicht sichersteht; vermutlich handelt es sich um Komplexverbindungen mit Diphenylcarbazid bzw. mit dessen Oxydationsprodukt, dem Diphenylcarbazon



Die Empfindlichkeit des Quecksilbernachweises mit Diphenylcarbazid ist von der Acidität der Probelösung abhängig, sie sinkt mit zunehmendem Säuregehalt.

In 0,2n-salpetersaurer Lösung ist die Diphenylcarbazidreaktion bei Abwesenheit von Chromaten und Molybdaten (die unter dieser Bedingung gleichfalls farbige Verbindungen liefern, vgl. S. 206) für Quecksilber spezifisch. In neutralen (hydrolysensauren) oder essigsauren Lösungen setzen sich auch andere Schwermetallsalze (z. B. Cu-, Fe-, Co- usw. Salze) mit Diphenylcarbazid zu farbigen Verbindungen um.

Die Anwesenheit von Chloriden beeinträchtigt den Nachweis infolge Bildung von wenig dissoziiertem Quecksilberchlorid; aus diesem Grunde ist auch die Diphenylcarbazidreaktion mit Sublimatlösungen von geringer Empfindlichkeit.

Ausführung. 1 Tropfen der zu untersuchenden Lösung wird auf Filtrierpapier gebracht, welches mit einer frisch bereiteten alkoholischen Diphenylcarbazidlösung durchtränkt ist. Je nach der vorhandenen Quecksilbermenge entsteht ein violetter oder blauer Fleck.

Erfassungsgrenze: 0,1 γ Quecksilber (hydrolysensaure $Hg(NO_3)_2$-Lösung).
0,2 γ Quecksilber (0,1n-salpetersaure $Hg(NO_3)_2$-Lösg.).
1,0 γ Quecksilber (0,2n-salpetersaure $Hg(NO_3)_2$-Lösg.).

[1]) Über den Nachweis von Mercuricyanid vgl. S. 272.

[2]) P. Cazeneuve, C. r. 131, 346. 1900; Chem. Ztrblt. 1900 II 192, 645. F. Feigl und F. Neuber, Z. anal. Ch. 62, 370, 1923.

Grenzkonzentration: 1:500000.
1:250000.
1:50000.

Reagenzien: 1proz. alkoholische Lösung von Diphenylcarbazid.

2. Nachweis mit Zinnchlorür und Anilin[1]).

Quecksilbersalze werden durch Zinnchlorür bei Gegenwart von Anilin zu metallischem Quecksilber reduziert (vgl. S. 123), das sich bei der Durchführung der Tüpfelreaktion als schwarzer oder grauer Fleck abscheidet.

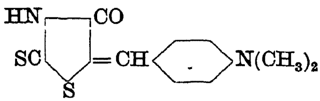
Die Eindeutigkeit des Quecksilbernachweises wird durch die Anwesenheit großer Silbermengen beeinträchtigt, da diese gleichfalls durch Zinnchlorür bei Gegenwart von Anilin teilweise zu elementarem Silber reduziert werden. Hingegen sind Wismutsalze ohne Einfluß, da diese nur durch alkalische Stannitlösung zu metallischem Wismut reduziert werden.

Ausführung. Auf Tüpfelpapier wird ein Tropfen der Probelösung aufgetragen, mit einem Tropfen einer Zinnchlorürlösung angetüpfelt und hierauf ein Tropfen Anilin zugesetzt. Eine Schwarz- bzw. Braunfärbung deutet auf Anwesenheit von Quecksilber.

Erfassungsgrenze: 1 γ Quecksilber.
Grenzkonzentration: 1 : 50000.
Reagenzien: 1. Frisch bereitete Zinnchlorürlösung.
2. Anilin.

3. Nachweis mit Dimethylaminobenzylidenrhodanin[2]).

Mercurisalze liefern in schwachsaurer Lösung mit einer alkoholischen oder acetonigen Lösung von p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin



einen rotvioletten Niederschlag. Größere Mengen von Chloriden sowie freie Salzsäure verhindern die Bildung der Quecksilber-Rhodanin-Verbindung, da die an und für sich geringe Dissoziation des Quecksilberchlorides durch überschüssige Chloride noch weiter verringert wird. In acetatgepufferter Lösung setzt sich aber Quecksilber auch bei Anwesen-

[1]) N. A. TANANAEFF, Z. anorg. Ch. 136, 373. 1924; 140, 321. 1924.
[2]) K. HELLER und P. KRUMHOLZ, Mikrochemie 7, 214. 1929, sowie nach unveröffentlichten Versuchen von Herrn P. KRUMHOLZ.

heit eines Überschusses an Chlorionen unter Rotfärbung mit dem Reagens um. Hierzu ist zu bemerken, daß in salzsauren mit Acetat abgestumpften Lösungen die Intensität der Rotfärbung keine Parallelität mit der Quecksilberkonzentration zeigt und daß auch in ziemlich konzentrierten Lösungen nur eine verhältnismäßig schwache Färbung auftritt. Offenbar setzt sich bei Anwesenheit von Chloriden nur ein Teil des Quecksilbers mit dem Rhodanin um.

Nachweis bei Abwesenheit von Chloriden sowie größeren Mengen freier Säure.

Ausführung. Ein Tropfen der schwach salpeter- oder schwefelsauren Probelösung (die Acidität soll nicht mehr als 0,1 n sein) wird auf der Tüpfelplatte mit einem Tropfen der Reagenslösung versetzt. Es entsteht je nach der Menge des Quecksilbers ein violetter Niederschlag oder eine Rosafärbung. Das Reagens selbst ist in saurer Lösung farblos oder höchstens schwach gelb gefärbt.

Erfassungsgrenze: 0,33 γ Quecksilber.
Grenzkonzentration: 1:150000.

Nachweis bei Anwesenheit von Chloriden sowie beliebigen Mengen freier Säure.

Ausführung. Ein Tropfen der sauren Probelösung wird auf der Tüpfelplatte mit einem Tropfen des Reagens und einigen Tropfen Natriumacetat versetzt. Bei Anwesenheit von Quecksilber erscheint eine rosa Färbung. Da das Reagens selbst durch Zusatz des Acetats gelb bis orange gefärbt wird, empfiehlt es sich stets einen Parallelversuch mit Salz- oder Salpetersäure auszuführen.

Erfassungsgrenze: 0,33 γ Quecksilber.
Grenzkonzentration: 1:150000.
Reagenzien: 1. Gesättigte alkoholische Lösung von p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin.
2. Gesättigte Natriumacetatlösung.

Darstellung des Reagens vgl. S. 127.

Silbersalze liefern mit dem Reagens unter den Versuchsbedingungen ebenfalls einen rotvioletten Niederschlag (vgl. S. 125) und müssen daher vor Durchführung des Nachweises durch Salzsäure entfernt werden.

Kupfersalze liefern nur in neutraler oder mit viel Acetat abgestumpfter Lösung eine schmutzig rote Färbung. Unter geeigneten Versuchsbedingungen ist jedoch Quecksilber auch neben viel Kupfer nachweisbar.

Nachweis von Quecksilber neben Kupfer[1]).

Wird eine saure Kupfersalzlösung mit überschüssigem Natriumphosphat versetzt, so entsteht unlösliches, hellgrünes Kupferphosphat, welches mit dem Rhodanin nicht mehr reagiert.

Gleichzeitig wird durch den Zusatz des Phosphats die Acidität der Lösung so weit verringert, daß anwesendes Quecksilber mit Rhodanin eine Rotfärbung liefert, welche auch neben dem grünen Kupferphosphat deutlich sichtbar ist.

Ausführung. Auf einer Tüpfelplatte wird ein Tropfen der sauren Probelösung (die Acidität darf höchstens 1 n sein) mit 5 Tropfen Natriumphosphat verrührt und 1 Tropfen der Rhodaninlösung zugefügt. Bei Anwesenheit von Quecksilber entsteht eine violette bis rosa Färbung; sind kleine Quecksilbermengen nachzuweisen, so empfiehlt es sich, einen Blindversuch durchzuführen.

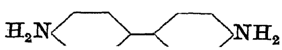
Erfassungsgrenze: 1 γ Quecksilber
Grenzkonzentration: 1:50000 } neben der 450fachen Menge Kupfer.

Reagenzien: 1. Gesättigte alkoholische Lösung von p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin.
2. 10proz. Lösung von tert. Natriumphosphat.

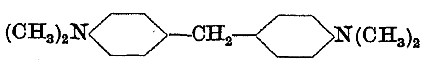
Blei.

1. Nachweis mit Benzidin- oder Tetramethyl-diamino-diphenylmethan.

Bleidioxyd vermag sowohl essigsaures Benzidin[2])



als auch die sog. ARNOLDsche Base, das Tetramethyldiamido-diphenylmethan[3])



zu oxydieren, wobei blaue, merichinoide Oxydationsprodukte[4]) entstehen; darauf beruht eine Nachweismöglichkeit für Blei, die sich auch in Form einer Tüpfelreaktion ausführen läßt.

---

[1]) Nach Versuchen von Herrn P. KRUMHOLZ.

[2]) G. DENIGÈS, Précis de Chimie analytique, 4. Aufl. 1913, S. 72.

[3]) A. TRILLAT, C. r. 156, 1205. 1863; Chem. Ztrblt. 1903 II 68.

[4]) Bezüglich der Oxydationsprodukte des Benzidins vgl. W. SCHLENK, Lieb. Ann. 363, 313. 1908 sowie S. 211.

Ausführung. Filtrierpapier wird mit einer ammoniakalischen Lösung von 3proz. Wasserstoffsuperoxyd befeuchtet, hierauf mit der Probelösung angetüpfelt und über Wasserdampf gehalten oder einige Minuten an der Luft liegen gelassen. Dabei wird die Hauptmenge des Wasserstoffsuperoxyds unschädlich gemacht und man erhält Bleidioxyd, welches durch 1 Tropfen essigsaurer Benzidinlösung gebläut wird[1]).

Erfassungsgrenze: 1,5 γ Blei.
Grenzkonzentration: 1:33000.
Reagenzien: 1. 5proz. Wasserstoffperoxyd.
2. Lösung von Benzidin in Essigsäure.

Der vorstehende Bleinachweis ist innerhalb der sog. H_2S-Gruppe bei Abwesenheit von Wismutsalzen eindeutig. Ist Wismut zugegen, dann bilden sich höhere Wismutoxyde, welche das Benzidin gleichfalls schwach bläuen. In diesem Falle eignet sich zum Nachweis des Bleis das Tetramethyldiamidodiphenylmethan, wenn das Wismut in nicht mehr als der 11fachen Menge zugegen ist.

Die Durchführung und Empfindlichkeit ist genau die gleiche wie die mit Benzidin.

Die beiden angeführten Nachweise werden durch die Anwesenheit von Kupfer-, Cadmium-, Quecksilber-, Arsen-, Antimon-, Zinnsalzen nicht beeinträchtigt.

2. Nachweis mit Zinnchlorür und Kaliumjodid[2]).

Unter geeigneten Bedingungen und richtiger Bereitung[3]) des hierzu nötigen Reagens[4]) entsteht aus Bleisalzen, Zinnchlorür und Kaliumjodid die Komplexverbindung $2PbJ_2 \cdot SnJ_2$, die eine intensiv orangerote Farbe besitzt. Da auch das unlösliche Bleisulfat in die orangerote Komplexverbindung übergeführt werden kann, so bietet diese Reaktion ein Mittel, um Blei auch neben anderen Metallen durch eine Tüpfelreaktion nachzuweisen.

Ausführung. Auf Filtrierpapier (zweckmäßig ist Filtrierpapier Nr. 598 dick von Schleicher & Schüll) wird ein Tropfen verdünnte Schwefelsäure aufgetragen und gewartet, bis der Tropfen vom Papier

[1]) F. Feigl und F. Neuber, Z. anal. Ch. **62**, 371. 1923.
[2] N. A. Tananaeff, Z. anorg. Ch. **167**, 81. 1927.
[3]) Vgl. I. A. Komarowsky und W. Owetschkin, Z. anal. Ch. **71**, 55. 1927.
[4]) N. A. Tananaeff und Iw. Tananaeff, Z. anorg. Ch. **167**, 341. 1927.

aufgesaugt ist und einen feuchten Fleck bildet. In die Mitte desselben bringt man 1 Tropfen der zu prüfenden Lösung und dann noch 1 Tropfen verdünnte Schwefelsäure, um alles Blei in Bleisulfat zu verwandeln, das auf dem Papier haften bleibt. Wird nun der Niederschlag mittels einer Kapillare mit Wasser befeuchtet, so läßt sich das Bleisulfat auf dem Filter auswaschen und dadurch von anderen Metallsalzen sowie von überschüssiger Schwefelsäure befreien. In die Mitte des Fleckes, wo sich der Bleisulfatniederschlag befindet, wird dann 1 Tropfen des Reagens aufgebracht, wonach bei Anwesenheit von Blei eine mehr oder weniger intensive Orangerotfärbung auftritt.

Erfassungsgrenze: 10 γ Blei.
Grenzkonzentration: 1 : 5000.
Reagenzien: Zinnchlorür-Kaliumjodidlösung (frisch bereitet).

Zu einer durch Auflösen von metallischem Zinn in starker Salzsäure hergestellten Zinnchlorürlösung wird unter Umschütteln eine gesättigte Kaliumjodidlösung solange zugesetzt, bis die Flüssigkeit zu einer gelblichweißen Masse erstarrt. Dann wird tropfenweise eine gesättigte Lösung von Cadmiumnitrat bis zur völligen Auflösung der weißen Masse zugefügt. Die Lösung ist gegen Wasser beständig, durch Schwefelsäure wird jedoch gelbes Zinn(II)jodid ausgeschieden, weshalb bei dem oben beschriebenen Bleinachweis auf Abwesenheit von freier Schwefelsäure zu achten ist.

Bemerkungen über den Bleinachweis bei Anwesenheit von Silber oder Wismut[1]).

Sind größere Silbermengen anwesend, so hinterbleibt beim Bleisulfat zum Teil auch das schwerlösliche Silbersulfat; dasselbe beeinträchtigt jedoch den Bleinachweis nicht, weil es unter den Versuchsbedingungen lediglich einen gelblichweißen Fleck von Silberjodid bildet.

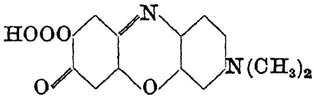
Wenn die Probelösung neben Blei noch Wismutsalze enthielt, so entsteht bei Durchführung des Nachweises kein orangeroter, sondern ein brauner Fleck, der von einer Verbindung zwischen Wismut- und Bleijodid herrührt, indem das Bleisulfat Wismutsalze zurückhält, die sich gleichfalls mit dem Reagens umsetzen können. Ist nur Wismut und kein Blei zugegen, dann hinterbleibt bei Anstellung der Tüpfelreaktion das Wismut nicht in der Mitte des Fleckes, sondern wird aus-

[1]) N. A. Tananaeff, l. c.

gewaschen und die Mitte verbleibt auf Zusatz des Reagenzes farblos. Demnach ist das Auftreten einer Braunfärbung in der Mitte des Fleckes ein Beweis für das gleichzeitige Vorliegen von Blei und Wismut.

3. Nachweis mit Gallocyanin[1]).

Das Gallocyanin, ein Oxazin von der Formel



liefert mit Bleisalzen in neutraler Lösung oder mit Bleihydroxyd bei Anwesenheit von Ammoniak einen intensiv blauen Niederschlag von noch unbekannter Zusammensetzung; darauf läßt sich ein Tüpfelnachweis gründen, der auf zweierlei Weise durchgeführt werden kann:

Ausführung. a) 1 Tropfen der Bleilösung wird auf Filtrierpapier gebracht und nach erfolgter Einsaugung nacheinander je 1 Tropfen verdünnten Pyridins und einer 1proz. (blauen) Gallocyaninlösung zugegeben. Hierauf wäscht man auf folgende Weise aus: Man legt das Filter auf eine mehrfache Lage Filtrierpapier und bringt aus einer Pipette nacheinander einige Tropfen 1proz. Pyridin auf den Tüpfelfleck, bis die Waschflüssigkeit (auf der jedesmal gewechselten Unterlage) farblos bleibt. Für diese Operation bewährt sich auch sehr gut eine kleine Jenaer Glasfilternutsche, deren Rand bis zur Filterplatte abgeschliffen wurde. Man tüpfelt zuerst bei abgestellter Wasserstrahlpumpe und saugt dann während des Waschens gelinde ab.

Die nachstehenden Daten wurden bei Verwendung einer Bleiacetatlösung erhalten.

Erfassungsgrenze:	6 γ	Blei.	Tiefvioletter Fleck, Durchmesser 4—5 mm.
	0,6 γ	„	Deutlicher violetter Fleck, Durchm. 3 mm.
	0,3 γ	„	Violetter Fleck, nur blasser.

Bemerkenswert und für den Nachweis von Blei neben anderen Metallen wichtig ist der Umstand, daß auf normale Weise gefälltes Bleisulfat von Gallocyanin nur schwach angefärbt wird, sich also nur wenig umsetzt, während Bleisulfat, welches in feiner Verteilung in der Papierfaser niedergeschlagen wird, mit Gallocyanin sehr lebhaft reagiert. Man kann daher die Anwesenheit von Blei auch auf folgende Weise erkennen:

[1]) F. Pavelka, Mikrochemie 7, 303. 1929.

Ausführung. b) 1 Tropfen der neutralen Probelösung wird auf Filtrierpapier gebracht und mit einer Platinöse 1 Tropfen verdünnte Schwefelsäure zugesetzt. Nach einigem Warten entfernt man die Säure durch Tüpfeln mit Alkohol und trocknet in einer Schale auf dem Wasserbad. Man trägt nun 1 Tröpfchen der Gallocyaninlösung auf (zweckmäßig ist das Markieren des Filtrierpapieres vor dem Tüpfeln durch einen feinen Bleistiftpunkt) und wäscht mit 1proz. Pyridin in der unter a) angeführten Weise.

Erfassungsgrenze: 1 γ Blei.
Grenzkonzentration: 1:50000.
Reagenzien: 1. 1proz. Gallocyaninlösung.
2. 1proz. Pyridinlösung.

Nachweis von Blei neben Silber, Kupfer, Wismut und Cadmium.

Zum Nachweis von Blei neben Silber, Kupfer, Wismut und Cadmium ist folgendermaßen vorzugehen: Man fixiert, wie vorstehend angegeben, das Blei als Sulfat im Papier und wäscht dann die löslichen Sulfate der übrigen Metalle mit 2n-Schwefelsäure aus, die man mittels einer Pipette aufbringt. Hierzu genügen auch bei Anwesenheit beträchtlicher Mengen von Begleitmetallen 2—3 Tropfen. Die Erniedrigung der Löslichkeit des Bleisulfates durch Schwefelsäure obiger Konzentration ist hinreichend, um beim Auswaschen der fremden Sulfate wesentliche Bleiverluste zu verhinden. Nach dem Auswaschen wird die Schwefelsäure mit 96proz. Alkohol verdrängt und das Filter in einer Schale im Wasserbad getrocknet. Hierauf wird wie unter b) verfahren.

Erfassungsgrenze: 2—3 γ Blei neben der 10—15fachen Menge an Begleitmetall.

4. Nachweis mit Carminsäure[1]).

Die sog. Carminsäure (ein Oxyanthrachinonderivat, dessen Konstitution noch nicht feststeht) liefert mit Bleisalzen in neutraler Lösung oder mit Bleihydroxyd bei Anwesenheit von Ammoniak einen violetten Niederschlag von unbekannter Zusammensetzung. Bei Anwendung von reinster Carminsäure läßt sich Blei durch eine Tüpfelreaktion auf Carminsäurepapier erkennen.

[1]) F. Pavelka, Mikrochemie 7, 301. 1929.

Ausführung. 0,5 g Carminsäure werden in 100 cm^3 destilliertem Wasser gelöst, ammoniakalisch gemacht und die violette Lösung filtriert. Das Filtrat kann vorrätig gehalten werden. Mit dieser Lösung wird im Bedarfsfalle geeignetes Filtrierpapier, z. B. Schleicher & Schüll Nr. 589, getränkt. Hierauf wird an der Luft oder in einer Schale am Wasserbad getrocknet. Auf das so vorbereitete Papier bringt man 1 Tropfen der annähernd neutralen Probelösung mittels eines Glasstabes oder einer Platinöse und macht ammoniakalisch, indem man den Tüpfelfleck über eine Flasche mit konzentriertem Ammoniak hält. Nach dem Trocknen hinterbleibt ein violetter Fleck, der bei sehr kleinen Bleimengen noch deutlich sichtbar gemacht werden kann, wenn man nach dem Aufbringen von Ammoniak mit einer fein ausgezogenen Pipette 1—2 Tröpfchen destilliertes Wasser in die Mitte des Fleckes bringt, so daß die Flüssigkeit kapillar nach außen wandert. Das unverbrauchte Reagens wird aus dem Fleck hinausgespült, wodurch das violette Bleisalz auf dem weißen Grunde viel schärfer erscheint.

Erfassungsgrenze:

6 γ Blei. Sattvioletter Fleck, 3—4 mm Durchmesser, geht durch das Papier hindurch.

1 γ Blei. Violetter Fleck, 2—3 mm Durchmesser, geht nicht durch das Papier hindurch.

Reagenzien: 0,5proz. Carminsäure (Bereitung siehe oben). 10 cm^3 einer schwach ammoniakalischen Carminsäurelösung durch ein kleines Filter filtriert und tropfenweise mit verdünntem Ammoniak auf farbloses Filtrat gewaschen, dürfen das Filter nicht anfärben.

Nachweis von Blei neben Silber, Wismut und Cadmium[1]).

Die Amminsalze des Silbers, Kupfers und Cadmiums reagieren mit der Carminsäure nicht. Wismut bildet mit Ammoniak basisches Salz, welches entweder zentrifugiert oder abfiltriert werden muß. Ist demnach Wismut vorhanden, so versetzt man mit Ammoniak und Ammonacetat (letzteres, um Blei in Lösung zu halten), filtriert vom abgeschiedenen Niederschlag ab und verfährt mit dem bleihaltigen Filtrat wie früher angegeben. Sind Silber und Cadmium vorhanden, so fügt man Ammonacetat und soviel Ammoniak hinzu, als diese Elemente zur Komplex-

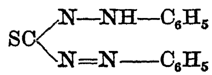
[1]) F. Pavelka, l. c.

bildung bzw. das Blei zur Lösung brauchen und tüpfelt. Das Auswaschen hat in diesem Falle mit verdünntem Ammoniak zu geschehen. Unter den angeführten Bedingungen ist die Erfassungsgrenze jedoch etwas geringer, da die Löslichkeit des Bleicarminsäuresalzes durch Lösungsgenossen in ungünstigem Sinne beeinflußt wird. Es können aber immerhin noch 5 γ Blei neben der zehnfachen Menge Silber oder Cadmium deutlich erkannt werden.

Bei einem vielfachen Überschuß an Kupfer versagt dieser Weg, da die Kupfertetramminsalze aus der Cellulosefaser nur überaus schwer zu entfernen sind und durch das längere Auswaschen bereits merkliche Mengen des Bleisalzes der Carminsäure in Lösung gehen.

Nachweis mit Dithizon[1]).

Das Diphenyl-Thiocarbazon (Dithizon)



bildet mit Bleisalzen in neutralen, ammoniakalischen, ätzalkalischen und cyankalischen Lösungen eine ziegelrote innerkomplexe Bleiverbindung.

Ausführung. In einem kleinen Reagensglas wird 1 Tropfen der Probelösung mit einem Tropfen einer Lösung von Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff kräftig durchgeschüttelt. Die grüne Reagenslösung nimmt hierbei eine ziegelrote Farbe an, die auf einem weißen Hintergrunde gut wahrnehmbar ist. (S. Farbtafel I, Fig. 3.)

Erfassungsgrenze: 0,04 γ Blei (in neutraler Lösung).
Grenzkonzentration: 1:1250000.
Reagenzien: Lösung von 1—2 mg Dithizon in 100 cm³ Tetrachlorkohlenstoff.

Der Umstand, daß die Umsetzung zwischen Bleisalzen und Dithizon auch bei Gegenwart von viel Kaliumcyanid und Seignettesalz erfolgt, gestattet einen spezifischen Nachweis von Blei neben Schwermetallen, welche durch die genannten Salze maskiert werden; die nachstehende Tabelle veranschaulicht die zu erreichenden Erfassungsgrenzen und jeweiligen Grenzverhältnisse.

[1]) H. Fischer, Z. angew. Ch. 42, 1025. 1929; Mikrochemie, 8, 319. 1930.

Tabelle 7.

Verwendetes Fremdmetall-salz	Erf.-Grenze γ in 0,05 cm³	Menge des Fremd-metalles γ in 0,05 cm³	Zugesetztes Kalium-cyanid γ in 0,5 cm³	Außerdem zugesetzte Salze mg in 0,05 cm³	Grenz-verhältnis Blei : Fremd-metall
$AgNO_3$	0,2	11600	10	—	1 : 58000
$CuSO_4 \cdot aq$	0,1	1800	9	—	1 : 18000
$NiSO_4 \cdot aq$	0,1	1600	10	—	1 : 16000
$ZnSO_4 \cdot aq$	0.1	1175	6	2 mg NH_4Cl	1 : 11750
$Cd(C_2H_3O_2) \cdot aq$ . .	0,1	1600	10	2 mg NH_4Cl	1 : 16000
K-Antimonyltartrat	0,1	930	2,5	5 mg Seig-nettesalz	1 : 9300

Thallium.

1. Nachweis mit Kaliumjodid.

Kaliumjodid fällt aus sauren Thallosalzlösungen hellgelbes Thallojodid. Beeinträchtigt wird der Nachweis mittels Kaliumjodid durch die Anwesenheit solcher Metalle, welche unlösliche Jodide bilden (Quecksilber, Silber, Blei). Neben Quecksilber kann Thallium durch Verwendung eines großen Überschusses an Kaliumjodid nachgewiesen werden, wodurch das Quecksilberjodid als komplexes $K_2[HgJ_4]$ in Lösung gebracht und zugleich gemäß dem Massenwirkungsgesetz die Löslichkeit des Tallojodids herabgesetzt wird. Bei Anwesenheit von Silber und Blei empfiehlt es sich[1]), nach der Fällung mittels Kaliumjodid mit Natriumthiosulfat zu digerieren oder die Fällung bei Gegenwart reichlicher Mengen Thiosulfat vorzunehmen, wodurch Silber- und Bleijodid als komplexe Thiosulfate gelöst werden, während Thallojodid unverändert bleibt.

Ausführung. Auf einem auf schwarzer Unterlage befindlichen Uhrglas wird 1 Tropfen der schwach sauren Probelösung mit einem Tropfen Kaliumjodid versetzt und nach der Entstehung einer Fällung 1 Tropfen Natriumthiosulfat zugesetzt. Eine in Natriumthiosulfat unlösliche gelbe Fällung zeigt die Anwesenheit von Thallium an.

Erfassungsgrenze: 0,6 γ Thallium.
Grenzkonzentration: 1:80000.
Reagenzien: 1. 10proz. Kaliumjodidlösung.
2. 2proz. Natriumthiosulfat.

[1]) E. A. Werner, Chem. News, 53, 51. 1886; Chem. Ztrblt. 1886, 171.

2. Nachweis mit Benzidin[1]).

Liegt Thallium als Thalliverbindung vor, so kann es nach Überführung in $Tl(OH)_3$ durch die Oxydation des Benzidins zu „Benzidinblau“ (vgl. S. 211) nachgewiesen werden; Thallosalze sind gegebenenfalls durch Königswasser zu oxydieren.

Erforderlich ist Abwesenheit von Mangan-, Kobalt-, Cer- und Silbersalzen, sowie solcher Oxydationsmittel, die Benzidin unter den Versuchsbedingungen gleichfalls umfärben.

Ausführung. Auf Tüpfelpapier wird 1 Tropfen Ammoniak aufgebracht, 1 Tropfen der Probelösung zugesetzt und hierauf mit einem Tropfen der Benzidinlösung angetüpfelt. Je nach der vorhandenen Thalliummenge entsteht ein blauer Fleck oder Ring.

Erfassungsgrenze: 0,3 γ Thallium.

Grenzkonzentration: 1:166000.

Reagenzien: 1. Ammoniak.

2. Benzidinlösung.

In verdünnter Essigsäure wird Benzidin unter Erwärmen gelöst, erkalten gelassen und filtriert.

Wismut.

1. Nachweis mit Cinchonin und Kaliumjodid[2]).

Zahlreiche organische Basen, darunter auch das Cinchonin, bilden mit schwach sauren Wismutsalzlösungen und Kaliumjodid unlösliche (zum Teil farbige) Doppeljodide von der allgemeinen Formel $BiJ_3 \cdot B \cdot HJ$ (B = Basenmolekül). Das Cinchonindoppeljodid besitzt eine orangerote Farbe.

Ausführung. Ein Stück Filtrierpapier wird mit der Cinchoninreagenslösung getränkt und 1 Tropfen der schwach sauren Probelösung aufgetragen. Die Entstehung eines orangeroten Fleckes zeigt die Anwesenheit von Wismut an[3]).

Erfassungsgrenze: 0,14 γ Wismut.

Grenzkonzentration: 1:350000.

Reagenzien: Cinchoninlösung. 1 g Cinchonin wird in 100 cm^3 Wasser unter Zusatz von etwas Salpetersäure in der Wärme gelöst; nach dem Erkalten werden 2 g Kaliumjodid hinzugefügt.

---

[1]) F. Feigl, Ch. Ztg. **44**, 689. 1920.

[2]) E. Léger, Z. anal. Ch. **28**, 374. 1889.

[3]) F. Feigl und F. Neuber, Z. anal. Ch. **62**, 273. 1923.

Nachweis von Wismut neben anderen Metallen.

Infolge des Jodidgehaltes der Reagenslösung wird der Wismutnachweis durch die Anwesenheit von Kupfer (II)-, Blei- und Quecksilbersalzen beeinträchtigt. Immerhin gelingt noch ein Nachweis von Wismut neben den angeführten Metallsalzen, indem diese durch Kapillaritätswirkung des mit dem Reagens imprägnierten Papiers in verschiedenen Zonen des Papiers fixiert werden.

Bringt man einen Tropfen einer Lösung, welche Wismut, Kupfer, Quecksilber und Blei enthält, auf Filtrierpapier, das mit dem Reagens imprägniert ist, so kann man vier verschiedene Zonen beobachten:

1. Einen weißen Zentralkreis, welcher das Quecksilber enthält.
2. Einen orangefarbigen Kreisring von Wismut.
3. Einen gelben Kreisring von Bleijodid.
4. Einen braunen Kreisring, herrührend von Jod, welches von Kupfer(II)salzen in Freiheit gesetzt wird. Die einzelnen Zonen sind je nach der Konzentration des betreffenden Metalles schmäler oder breiter.

Im nachfolgenden seien die Erfassungsgrenzen und Grenzverhältnisse des Wismutnachweises auf Filtrierpapier bei kapillarer Trennung von anderen Metallen angegeben.

A. Wismut neben Blei.

Erfassungsgrenze: 12 γ Wismut.

Grenzverhältnis: Bi:Pb = 1:112.

B. Wismut neben Kupfer.

Erfassungsgrenze: 12 γ Wismut.

Grenzverhältnis: Bi:Cu = 1:168.

C. Wismut neben Quecksilber.

Erfassungsgrenze: 15 γ Wismut.

Grenzverhältnis: Bi:Hg = 1:100.

D. Wismut neben Cadmium.

Anwesenheit von Cadmium beeinträchtigt den Wismutnachweis nicht.

Wismut neben Kupfer, Quecksilber und Blei.

Erfassungsgrenze: 10 γ Wismut.

Grenzverhältnis: Bi:Cu:Pb:Hg 1:84:53:30.

2. Nachweis mit alkalischer Stannitlösung[1]).

Wismutsalze werden durch alkalische Lösungen von Natrium- oder Kaliumstannit gemäß

$$Bi^{\cdots} + 3\,OH' = Bi(OH)_3$$

$$2\,Bi(OH)_3 + 3\,Na_2SnO_2 = 3\,Na_2SnO_3 + 3\,H_2O + 2\,Bi$$

zu metallischem Wismut reduziert.

Der Nachweis soll als Tüpfelreaktion auf nicht poröser Unterlage ausgeführt werden, da die stark alkalische Stannitlösung auf Papier eine Quellung hervorruft, welche die Feststellung kleiner Wismutmengen erschwert. Die zur Reduktion erforderliche Stannitlösung muß stets unmittelbar vor Gebrauch bereitet werden, weil sich aus alkalischen Stannitlösungen bei längerem Stehen oft elementares Zinn abscheidet, indem das Stannit zur Hälfte oxydiert, zur Hälfte reduziert wird:

$$2\,Na_2SnO_2 + H_2O = Na_2SnO_3 + Sn + 2\,NaOH.$$

Ausführung. Auf einer Porzellantüpfelplatte wird 1 Tropfen der Probelösung und 1 Tropfen der Stannitlösung zusammengebracht und verrührt. Je nach der Konzentration der Wismutlösung entsteht eine schwarze Fällung bzw. eine braune Färbung durch Abscheidung von metallischem Wismuts.

Erfassungsgrenze: 1 γ Wismut.
Grenzkonzentration: 1:50000.
Reagenzien: 1. 25proz. Natronlauge.
2. Lösung von 5 g Zinnchlorür in 5 cm³ konzentrierter Salzsäure, mit Wasser auf 100 cm³ verdünnt. Die Stannitlösung wird kurz vor Gebrauch durch Mischen gleicher Volumina der Lösungen 1 und 2 bereitet.

3. Nachweis mit alkalischer Stannitlösung unter Zusatz von Bleisalzen[2]).

Bleisalze werden durch alkalische Stannitlösung bei Zimmertemperatur nur äußerst langsam reduziert; wird beispielsweise ein Tropfen einer 1proz. Bleiacetatlösung auf der Tüpfelplatte mit einem Tropfen Stannitlösung versetzt, so färbt er sich erst nach 3—10 Minuten durch Bleiabscheidung schwach braun.

---

[1]) L. Vanino und F. Treubert, Ber. Dtsch. chem. Ges. 31, 1113. 1898.

[2]) F. Feigl und P. Krumholz, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 1138. 1929.

Die für sich nur langsam verlaufende Reaktion

$$Pb(OH)_2 + Na_2SnO_2 = Pb + Na_2SnO_3 + H_2O$$

wird nun durch gleichzeitige Abscheidung von Wismut außerordentlich beschleunigt[1]). Es wirken bereits so kleine Wismutmengen, die für sich allein durch Reduktion mittels alkalischer Stannitlösung nicht mehr erkennbar sind. Allem Anschein nach handelt es sich bei der durch Wismutspuren bewirkten Katalyse der Bleireduktion darum, daß das Wismut als Kristallisationskeim für das sich ausscheidende Blei fungiert. Dieser Umstand gestattet es, ganz kleine Wismutmengen durch die induzierte Reduktion des Bleis zu erkennen.

In der Gruppe der sauren Sulfide ist der Nachweis bei Abwesenheit von Silber, Kupfer und Quecksilber eindeutig; eine Störung durch die beiden letztgenannten Metalle läßt sich, wie weiter unten gezeigt wird, leicht beheben.

Ausführung. Auf eine Tüpfelplatte werden 1 Tropfen der tunlichst salzsauren Probelösung, 1 Tropfen einer gesättigten Bleichloridlösung und 2 Tropfen Stannitlösung gebracht und verrührt. Bei Anwesenheit größerer Wismutmengen entsteht sofort ein Niederschlag von metallischem Blei. Kleinere Mengen rufen nach 1—3 Minuten eine deutliche Braunfärbung hervor, die sich allmählich verstärkt und schließlich zur völligen Ausfällung des Bleis führt. Da auch Bleisalze selbst — wenn auch langsam — reduziert werden, empfiehlt sich stets die Ausführung eines Blindversuches mit je einem Tropfen Salzsäure und Bleichloridlösung und 2 Tropfen Stannit.

Erfassungsgrenze: 0,01 γ Wismut.
Grenzkonzentration: 1:5000000.
Reagenzien: 1. Stannitlösung (siehe Nachweis 2).
2. Gesättigte Bleichloridlösung.

Nachweis von Wismut neben Kupfer.

Kupfersalze werden durch Stannitlösungen langsam unter Abscheidung von Cuprooxyd zersetzt und beeinträchtigen daher die Erkennung geringer Wismutmengen. Durch Zusatz von Kaliumcyanid kann aber das Kupfer in die gegen Stannit völlig stabile Verbindung $K_4[Cu_2(CN)_6]$

[1]) Wird z. B. 1 cm^3 einer 1 proz. $Bi(NO_3)_3$-Lösung zu 25 cm^3 0,1n-$Pb(C_2H_3O_2)_2$ hinzugefügt und hierauf mit einem Überschuß von alkalischer Stannitlösung versetzt, so erfolgt sofort eine Ausscheidung von Blei und nach wenigen Minuten ist im Filtrat nach Ansäuern mit HNO_3 mittels H_2SO_4 kein Blei mehr nachweisbar.

übergeführt und dadurch auch ein geringer Wismutgehalt bei Gegenwart großer Kupfermengen erkannt werden.

Ausführung. 1 Tropfen der Probelösung wird auf der Tüpfelplatte mit je einem Tropfen gesättigter Bleichloridlösung, 2n-Natronlauge und 5proz. Kaliumcyanidlösung versetzt, hierauf werden 2 Tropfen Stannit zugefügt und verrührt. Je nach der Wismutmenge entsteht entweder sofort oder nach einigen Minuten eine braune bis schwarze Färbung.

Es sind auf diese Weise 0,1 γ Wismut neben 1 mg Kupfer, entsprechend einem Verhältnis 1:10000, in einem Tropfen deutlich zu erkennen, wenn ein Parallelversuch mit einer 1proz. Kupferlösung angestellt wird.

Nachweis von Wismut neben Quecksilber.

Da Quecksilbersalze durch Stannit zu metallischem Quecksilber reduziert werden und neben diesem die Erkennung von metallischem Wismut nicht möglich ist, muß vor Durchführung der Stannitreaktion etwa vorhandenes Quecksilber entfernt werden. Ist daher eine quecksilberhaltige Lösung auf Wismut zu untersuchen, so wird zweckmäßig ein Tropfen derselben in einen Mikrotiegel aus Berliner oder Rosenthalporzellan gebracht, zur Trockene gedampft, schwach geglüht, hierauf mit einem Tropfen n-Salzsäure aufgenommen und wie unter 3. angegeben, auf Wismut geprüft.

Es lassen sich auf diese Weise 0,05 γ Wismut neben 0,5 mg Quecksilber, entsprechend einem Verhältnis 1:10000, erkennen.

4. Nachweis durch Luminescenz in der Wasserstoffflamme[1]).

Wismut bewirkt bei Berührung mit einer Wasserstoffflamme eine cyanblaue Lumineszenz, die es gestattet, noch verschwindend kleine Mengen von Wismut zu erkennen, wenn man die Wasserstofflamme auf die mit Erdalkalicarbonat verrührte Probe auftreffen läßt.

Ausführung. Der Wasserstoff wird einem Kippapparat entnommen und nach Reinigung durch zwei mit Wasser beschickte Waschflaschen nach Prüfung auf Knallgas an einem Porzellan- oder Platinröhrchen entzündet. Die Flamme soll nicht mehr als $^1/_2$ cm lang sein. Man rührt ferner reines Calciumcarbonat und Wasser zu einem dünnen

[1]) J. DONAU, Monatsh. Ch. 34, 949. 1913. Angabe der Durchführungsart der Reaktion nach F. EMICH, Lehrb. der Mikrochemie, 2. Aufl., 1926, S. 153.

Brei an und entnimmt dann kleine Mengen mittels einer Platinöse, eines WEDEKINDschen Magnesiastäbchens oder eines schmalen Glimmerstreifchens.

Man glüht nun das auf dem Draht befindliche Calciumcarbonat in der Flamme schwach aus, bringt dann mittels einer zweiten Öse die auf Wismut zu prüfende (tunlichst schwach saure) Lösung hinzu und glüht nochmals schwach aus. Wird nun nach dem Abkühlen das Präparat wiederholt kurze Zeit an den unteren Rand der Wasserstoffflamme angelegt, so ist bei Anwesenheit von Wismut im Augenblick des Auftreffens der Flamme ein cyanblaues Aufleuchten wahrzunehmen. In dem Maße, als der Kalk zu glühen anfängt, verschwindet natürlich die Luminescenz, da sie von der Gelbglut verdeckt wird.

Erfassungsgrenze: 0,004 γ Wismut.

Bei Anstellung eines Parallelversuches (über die Durchführungsart vgl. F. EMICH, Lehrb. der Mikrochemie, 2. Aufl., 1926. S. 154) läßt sich noch 0,0001 γ Wismut erkennen.

Lediglich Antimon- und Manganverbindungen geben analoge Luminiscenzreaktionen, und zwar ist bei ersteren das Leuchten grünblau, bei letzteren gelb (vgl. S. 169).

Kupfer.

1. Nachweis mit Eisen(III)salzen und Thiosulfat[1]).

Die Umsetzung zwischen Ferrisalzen und Thiosulfaten gehorcht der Bruttogleichung

$$2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2S_2O_3'' = 2Fe^{\cdot\cdot} + S_4O_6''$$

und führt unter geeigneten Bedingungen zu Ferrosalzen und Tetrathionat. Diese Reaktion verläuft in zwei Phasen[2]). Zunächst bildet sich momentan durch Zusammentritt eines Ferriions mit zwei Thiosulfationen ein stark violett gefärbtes, stabiles komplexes Anion $[Fe(S_2O_3)_2]'$, das meßbar langsam mit Ferriion gemäß

$$[Fe(S_2O_3)_2]' + Fe^{\cdot\cdot\cdot} = 2Fe^{\cdot\cdot} + S_4O_6''$$

reagiert. Auf diese zweite Reaktionsfolge und damit auf die Gesamtumsetzung zwischen Ferrisalzen und Thiosulfat üben Kupfersalze eine

[1]) F. L. HAHN und G. LEIMBACH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 3070. 1922.

[2]) J. HOLLUTA und A. MARTINI, Z. anorg. Ch. **140**, 208. 1924.

beschleunigende Wirkung aus[1]), d. h. es verschwindet die Rotfärbung durch das intermediär gebildete Ferrithiosulfat bei Anwesenheit von Kupferionen weitaus schneller als in kupferfreier Lösung. Wird die Reaktion außerdem bei Anwesenheit von Rhodaniden durchgeführt, die als Indikator für noch vorhandenes Ferrisalz dienen und gleichzeitig die Reaktion verlangsamen, so können durch den Vergleich der Entfärbungszeiten einer kupferhaltigen und einer kupferfreien Ferrisalzlösung durch Natriumthiosulfat noch außerordentlich kleine Kupfermengen erkannt werden.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist sehr abhängig von kleinen Schwankungen im Konzentrationsverhältnis Eisen : Rhodan : Thiosulfat, vom Säuregehalt der Probelösung und von der Temperatur.

Aluminium-, Zink- und Nickelsalze, insbesondere aber Arsen, verzögern die Reaktion.

Ausführung. Auf einer Tüpfelplatte werden nebeneinander 1 Tropfen der Probelösung und 1 Tropfen destilliertes Wasser mit je einem Tropfen Ferrirhodanidlösung und 3 Tropfen einer 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung versetzt und mit einem Glasstabe umgerührt. Die Entfärbungszeit der kupferfreien Lösung beträgt etwa $1^1/_2$—2 Minuten. Die Entfärbung der Probelösung erfolgt noch bei 1 γ Kupfer nahezu momentan, aber auch bei weit kleineren Kupfermengen ist ein Unterschied in der Entfärbungszeit deutlich wahrnehmbar.

Erfassungsgrenze: 0,02 γ Kupfer.

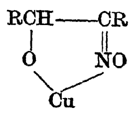
Grenzkonzentration: 1:2 500 000.

Reagenzien: 1. 0,1n-Natriumthiosulfatlösung.

2. Ferrirhodanidlösung.
1,5 g Ferrichlorid und 2 g Kaliumrhodanid in 100 cm^3 Wasser.

2. Nachweis mit Benzoinoxim[2]).

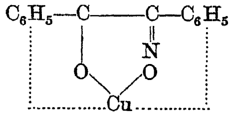
Die sog. Acyloinoxime, Verbindungen von der allgemeinen Formel RCH(OH)C(NOH)R, liefern lediglich in der Lösung von Kupfersalzen unlösliche flockige grüne Niederschläge von der Zusammensetzung



[1]) Vgl. auch C. A. Oudemans, Z. anal. Ch. **6**, 129. 1867.

[2]) F. Feigl, Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 2032. 1923; Mikrochemie **1**, 76. 1923.

Das grüne Kupfersalz des Benzoinoxims $C_6H_5CH(OH)C(NOH)C_6H_5$ ist in verd. Ammoniak völlig unlöslich und kann daher zum Nachweis des Kupfers verwendet werden. Die Unlöslichkeit des Kupferbenzoinoxims in Ammoniak ist wahrscheinlich auf eine Absättigung des Nebenvalenzfeldes des Kupfers durch die beiden Phenylreste zurückzuführen, etwa entsprechend der Formel einer sog. Innerkomplexverbindung,



wodurch das Kupferatom die Fähigkeit verliert, Ammoniakmoleküle zu addieren und dadurch als Kupferamminsalz in Lösung zu gehen.

Sind durch Ammoniak fällbare Metallsalze in solcher Menge zugegen, daß dadurch die Erkennung des Kupferbenzoinoxims erschwert oder verhindert würde, dann läßt sich durch Zusatz von Seignettesalz die Fällung verhindern; die Empfindlichkeit des Kupfernachweises wird durch eine große Tartratkonzentration allerdings etwas herabgesetzt. Große Mengen von Ammonsalzen verhindern die Fällung des Kupferbenzoinoxims. Es empfiehlt sich daher, falls stark saure oder ammonsalzhaltige Lösungen vorliegen, einen Tropfen davon einzudampfen und abzuglühen und erst nach Wiederaufnahme in verdünnter Säure die Benzoinoximreaktion anzustellen.

Ausführung. Auf Filtrierpapier wird 1 Tropfen der schwach sauren Probelösung mit einem Tropfen Benzoinoxim angetüpfelt und über Ammoniak gedämpft. Eine Grünfärbung zeigt Kupfer an. Bei Anwesenheit größerer Mengen durch Ammoniak fällbarer Ionen wird vor Zusatz des Benzoinoxims 1 Tropfen Seignettesalz auf das Papier gebracht.

Zweckmäßig ist auch Tüpfeln auf quantitativem Filtrierpapier (Schleicher & Schüll Nr. 589), das mit einer gesättigten alkoholischen Lösung von Benzoinoxim imprägniert ist. (S. Farbtafel I, Fig. 4.)

Erfassungsgrenze: 0,1 γ Kupfer.

Grenzkonzentration: 1:500000.

Reagenzien: 1. 5proz. alkoholische Lösung von Benzoinoxim.
2. 10proz. Seignettesalzlösung.
3. Ammoniak.

Ist die Probelösung stärker sauer, so bringt man auf das Reagenspapier zunächst 1 Tropfen Ammoniak, dann 1 Tropfen der Probelösung und legt das Papier einige Minuten in einen angeheizten Trockenschrank; auf diese Weise sind noch 0,5 γ Kupfer neben der 1000fachen Menge Salzsäure erkennbar.

Es kann auch folgendes Verfahren angewendet werden[1]):

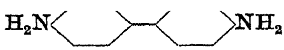
Ein quantitatives Filter wird mit 5proz. alkoholischer Benzoinoximlösung getränkt und nach dem Trocknen in 1 mm breite und 10 mm lange Streifen zerschnitten. Ein solches Stückchen Reagenspapier wird mit der Schmalseite in einen vorher erwärmten Probetropfen gelegt. Nach wenigen Minuten beobachtet man eine deutliche grüne Zone auf dem Streifen, die nach kurzem Anräuchern mit Ammoniak noch stärker wird.

Erfassungsgrenze: etwa 0,1—0,05 γ Kupfer.

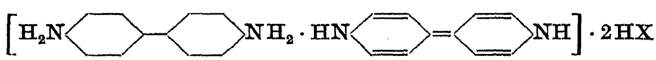
Die Reaktion wird im allgemeinen durch andere Metallsalze nicht gestört, jedoch drücken größere Mengen an Neutralsalzen die Empfindlichkeit etwas herab.

3. Nachweis mit Benzidin[2]).

Die Oxydation der organischen Base Benzidin



zu einer blauen, merichinoiden Verbindung von der Zusammensetzung



erfolgt nicht nur durch ausgesprochene Oxydationsmittel (vgl. S. 211), sondern bemerkenswerterweise auch bei der Überführung von Cupri- in Cuproverbindungen durch Alkalijodide, -bromide, -cyanide und -rhodanide. Der Chemismus dieser Art der Oxydation mit Benzidin ist noch nicht völlig geklärt, doch dürfte es sich nicht um die Wirkung einer Autoxydation der gebildeten Cuprosalze handeln, da reines Cuprocyanid ebensowenig wie etwa $K_4[Cu_2(CN)_6]$ das Benzidin zu oxydieren vermag. Wahrscheinlich ist vielmehr, daß das bei der Reduktion der Kupfer(II)-salze freiwerdende Halogen die Oxydation und dadurch die Umfärbung des Benzidins hervorruft, worauf sich der nachstehende Tüpfelnachweis des Kupfers gründen läßt.

---

[1]) W. Geilmann und K. Brünger, Glastechn. Ber. 87, 329. 1929.

[2]) F. Feigl und F. Neuber, Z. anal. Ch. 62, 375. 1923.

Ausführung. Auf Filtrierpapier (am geeignetsten ist Schleicher-Schüll-Papier Nr. 598) werden nacheinander je 1 Tropfen der Probelösung, der Benzidinlösung und einer Kaliumbromidlösung aufgebracht[1]; bei Anwesenheit von Kupfer entsteht je nach dessen Menge ein mehr oder weniger intensiver blauer Fleck oder Ring. Bei sehr kleinen Kupfermengen empfiehlt sich die Anstellung eines Kontrollversuches.

Erfassungsgrenze: 0,6 γ Kupfer.

Grenzkonzentration: 1:75000.

Reagenzien: 1. Benzidinlösung.

Eine 10proz. Lösung von Benzidin in Essigester wird mit Wasser auf das 10fache verdünnt, gut durchgeschüttelt und dann von ungelöstem Benzidin und Essigester filtriert.

2. Gesättigte Kaliumbromidlösung.

Statt Kaliumbromid kann auch eine verdünnte Lösung von Kaliumcyanid verwendet werden, wenn die vorstehend angeführte Reihenfolge eingehalten wird, bei einer anderen Reihenfolge ist der Nachweis wesentlich unempfindlicher und kann sogar völlig ausbleiben, wenn Kaliumcyanid im Überschuß angewendet wird[2].

4. Nachweis mit Phosphormolybdänsäure[3].

In der komplexen Phosphormolybdänsäure $H_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot aq.$ besitzt das Molybdän in den koordinierten Molybdäntrioxydmolekülen eine bedeutend größere Reaktionsfähigkeit als in der freien Molybdänsäure oder in normalen Molybdaten. Die Erhöhung der Reaktionsfähigkeit, welche auf die Besonderheit der Bindung der Molybdäntrioxydmoleküle zurückzuführen ist, zeigt sich darin, daß diese durch gewisse anorganische und organische Verbindungen reduziert werden können, die auf Molybdänsäure und normale Molybdate entweder gar nicht oder nur im begrenzten Ausmaße einzuwirken vermögen (vgl. S. 52). Zu den Verbindungen, welche das Molybdän in der Phosphormolybdänsäure zum sog. „Molybdänblau" reduzieren, gehört auch das Kaliumcuprocyanid, das gemäß

$$2CuSO_4 + 10KCN = K_6[Cu_2(CN)_8] + (CN)_2 + 2K_2SO_4$$

aus Kupfersalzen und KCN entsteht; darauf beruht die nachstehende Tüpfelreaktion.

---

[1] Die Ausführungsart stammt von Herrn K. Lettmayr.

[2] Vgl. hierzu auch N. A. Tananaeff, Z. anorg. Ch. 140, 323. 1924.

[3] F. Feigl und F. Neuber, Z. anal. Ch. 62, 276. 1923.

Ausführung. Auf Filtrierpapier werden nacheinander je 1 Tropfen der Probelösung, Kaliumcyanid und Phosphormolybdänsäure aufgetragen und mit einem Tropfen verdünnter Salzsäure angetüpfelt. Je nach der Menge des vorhandenen Kupfers entsteht eine mehr oder weniger intensive Blaufärbung durch Bildung von Molybdänblau.

Erfassungsgrenze: 1,3 γ Kupfer.
Grenzkonzentration: 1:37000.
Reagenzien: 1. 1proz. Kaliumcyanidlösung.
2. 1proz. Phosphormolybdänsäurelösung (vgl. S. 168).
3. Verdünnte Salzsäure.

Bei der Durchführung des Kupfernachweises mit der Phosphormolybdänsäure ist Abwesenheit großer Mengen Salpetersäure erwünscht. Durch andere Metalle der zweiten Gruppe wird der Nachweis des Kupfers nicht oder nur unwesentlich beeinflußt. Es läßt sich daher Kupfer neben anderen Metallen bei folgenden Grenzverhältnissen erkennen:

2,5 γ Kupfer neben der 700fachen Menge Quecksilber.
2,5 γ ,, ,, ,, 900fachen Menge Blei.
2,5 γ ,, ,, ,, 400fachen Menge Wismut.
40 γ ,, ,, ,, 300fachen Menge Quecksilber, 300fachen Menge Blei, 120fachen Menge Wismut und 280fachen Menge Cadmium.

5. Nachweis mit Kaliumquecksilberrhodanid bei Gegenwart von Zinksalzen[1]).

Zink- und Kupfersalze liefern mit einer Lösung von komplexem Alkaliquecksilberrhodanid, z. B. mit $(NH_4)_2 [Hg(CNS)_4]$, einen weißen bzw. grünen kristallinen Niederschlag von $Zn[Hg(CNS)_4]$ bzw. $Cu[Hg(CNS)_4]$. Wird aber eine Lösung, welche gleichzeitig Zink- und Kupfersalze enthält, mit $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$ gefällt, so entsteht nicht etwa ein Gemenge von Zink- und Kupferquecksilberrhodanid, sondern ein tiefvioletter Niederschlag, dessen absonderliche Farbe wahrscheinlich von einer Komplexverbindung zwischen Zink-, Kupfer- und Quecksilberrhodanid herrührt.

Dem Zink analog verhalten sich Cadmiumsalze, welche bei Gegenwart von $Cu^{\cdot\cdot}$ mit $[Hg(CNS)_4]''$ gefällt, ebenfalls einen violetten Niederschlag statt eines Gemenges des weißen und grünen Cadmium- bzw.

---

[1]) F. Feigl, Mikrochemie 7, 6. 1929.

Kupfersalzes bilden. Zu bemerken ist ferner, daß $Zn[Hg(CNS)_4]$, welches bei Gegenwart von Ferrisalzen gefällt wird, ebenfalls tiefviolett gefärbt ist.

Da nun schon ganz geringe Mengen von Kupfer eine Violettfärbung von gemeinsam damit gefälltem $Zn[Hg(CNS)_4]$ bewirken, so ermöglicht dieser Umstand einen empfindlichen Tüpfelnachweis von Kupfer (vgl. die Ausführung nach a oder b). Die Eindeutigkeit desselben wird außer durch Ferri noch durch Kobalt- und Nickelsalze beeinträchtigt, welche mit Alkaliquecksilberrhodanid grüne bzw. blaue Niederschläge der entsprechenden Nickel- oder Kobaltverbindungen liefern.

Ausführung. a) Auf Filtrierpapier wird 1 Tropfen der sauren Probelösung, 1 Tropfen Zinkacetat und hierauf 1 Tropfen Ammoniumquecksilberrhodanid gebracht. Ist Kupfer anwesend, so entsteht je nach der Menge desselben ein blaßrosa- bis tiefvioletter Fleck.

Erfassungsgrenze: 0,3 γ Kupfer.
Grenzkonzentration: 1:163000.

b) Auf einer Tüpfelplatte wird 1 Tropfen der sauren Probelösung mit je einem Tropfen Zinkacetat und Ammoniumquecksilberrhodanid versetzt. Bei Gegenwart von Kupfer ist der Niederschlag von Zinkquecksilberrhodanid violett gefärbt. Auch bei sehr kleinen Kupfermengen ist die Färbung des Niederschlages nach Absitzen desselben auf der weißen Unterlage deutlich zu erkennen.

Erfassungsgrenze: 0,1 γ Kupfer.
Grenzkonzentration: 1:500000.
Reagenzien: 1. Ammoniumquecksilberrhodanidlösung.
8 g Quecksilberchlorid und 9 g Ammoniumrhodanid werden in 100 cm^3 Wasser gelöst.
2. 1proz. Zinkacetatlösung.

6. Nachweis mit p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin[1]).

Zwischen Cupro- und Silberion besteht bekanntlich eine weitgehende Analogie, welche vor allem in der Bildung unlöslicher und farbiger Cupro- und Silbersalze zur Geltung kommt.

So reagiert das Dimethylaminobenzylidenrhodanin, welches in schwach saurer Lösung ein unlösliches rotes Silbersalz liefert (vgl. S. 125), in analoger Weise mit Cuprosalzen, während Cuprisalze nur in völlig neutraler Lösung eine schwache Rotfärbung liefern.

[1]) O. Funakoshi, Chem. Ztrblt. 1929 II 1330.

Die Bildung des roten Cuprosalzes kann zu einem empfindlichen Nachweis des Kupfers dienen, wenn dasselbe vorerst durch Zusatz von Natriumsulfit in die Cuproform übergeführt wird.

Silber- und Quecksilbersalze dürfen bei Ausführung des Nachweises nicht zugegen sein, da dieselben mit dem Rhodanin ebenfalls unlösliche rote Verbindungen liefern.

Ausführung. Auf der Tüpfelplatte wird 1 Tropfen der neutralen oder schwach sauren Probelösung mit einem Kriställchen Na_2SO_3 verrührt und hierauf 1 Tropfen der Reagenslösung zugesetzt. Eine Rotfärbung zeigt Kupfer an.

Erfassungsgrenze: 0,6 γ Kupfer.

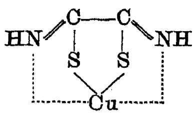
Grenzkonzentration: 1:80000.

Reagenzien: 1. Gesättigte alkoholische Lösung von p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin (Darstellung des Reagens vgl. S. 127).

2. Festes Natriumsulfit.

7. Nachweis mit Rubeanwasserstoffsäure[1]).

Eine alkoholische Lösung von Rubeanwasserstoffsäure erzeugt in ammoniakalischen oder schwach sauren Kupfersalzlösungen einen schwarzen Niederschlag von Kupferrubeanat, dem die Konstitution eines Innerkomplexsalzes



zukommt. (Über den Mechanismus der Salzbildung vgl. S. 199.)

Die Fällung des Kupfers mittels Rubeanwasserstoffsäure erfolgt auch in tartrathaltigen, ammoniakalischen, nicht aber in cyankalischen Lösungen. Lediglich Kobalt- und Nickelion reagieren unter den gleichen Bedingungen unter Bildung brauner bzw. blauer Niederschläge; der Nachweis ist von außerordentlich hoher Empfindlichkeit und kann unter Einhaltung bestimmter Bedingungen auch neben Kobalt- und Nickelsalzen durchgeführt werden.

---

1) Pr. Rây und R. M. Ray, J. ~~Soc. chem. Ind.~~ Ind. Chem. Soc. 3, 118. 1926; Chem. Ztrblt. 1926 II 2158. Pr. Rây, Z. anal. Ch. 79, 94. 1929.

Ausführung. 1 Tropfen der tunlichst neutralen Probelösung wird auf Filtrierpapier gebracht, über Ammoniak geräuchert und mit einem Tropfen der Reagenslösung angetüpfelt; je nach der Kupfermenge erscheint ein schwarzer Fleck bzw. Rand.

Bemerkt sei, daß die geringen Spuren Kupfer in destilliertem Wasser unter den Versuchsbedingungen bereits eine Eigenreaktion geben. Für die sichere Erkennung sehr kleiner Kupfermengen ist deshalb die Anstellung eines Blindversuches mit destilliertem Wasser erforderlich.

Die nachstehenden Angaben über die Erfassungsgrenze gelten für die Verwendung eines Mikrotröpfchens (0,015 cm^3).

Bei Anwesenheit größerer Mengen von Ammonsalzen wird die Empfindlichkeit der Reaktion herabgesetzt.

Neben der 400fachen Menge Eisen oder Cadmium können noch 0,48 γ Kupfer erkannt werden.

Erfassungsgrenze: 0,006 γ Kupfer.
Grenzkonzentration: 1:2500000.
Reagenzien: 1. Ammoniak.
2. 1proz. alkoholische Lösung von Rubeanwasserstoffsäure.

Darstellung von Rubeanwasserstoffsäure[1]):

Trockenes Cyangas und Schwefelwasserstoff werden gleichzeitig in Alkohol eingeleitet; der Alkohol färbt sich hierbei gelb infolge Bildung eines Zwischenproduktes, der Flaveanwasserstoffsäure ($CN \cdot CS \cdot NH_2$). Bei einem Überschuß von Schwefelwasserstoff fällt die Rubeanwasserstoffsäure in Form eines roten kristallinischen Niederschlages aus.

Man kann auch in eine alkoholische Lösung von Natriumhydrosulfid trockenes Cyangas einleiten, wodurch sich die Lösung dunkelrot färbt und unmittelbar danach mit Salzsäure Rubeanwasserstoffsäure ausfällen. Die Rubeanwasserstoffsäure kann aus heißem Alkohol umkristallisiert werden.

Nachweis von Kupfer neben Nickel und Kobalt durch kapillare Trennung[2]).

Wie oben angegeben, setzen sich sowohl Kupfer- als auch Kobalt- und Nickelsalze in neutraler, ammoniakalischer oder tartrathaltiger Lösung mit Rubeanwasserstoffsäure zu den betreffenden farbigen Rubeanaten um. Nun besitzt das Kupfersalz die geringste Löslichkeit, demnach das kleinste Löslichkeitsprodukt, zu dessen Erreichung auch bei kleinen

---

[1]) R. Wollner, J. pr. Ch. 29, 129. 1884.
[2]) F. Feigl und H. J. Kapulitzas, Mikrochemie 8, 239. 1930.

Kupfermengen und in essigsauren Lösungen schon eine so geringe Konzentration an der Diimidform der Rubeanwasserstoffsäure ausreicht, wie sie etwa in einer alkoholischen Lösung des Reagens vorliegt. Nickel- und Kobaltsalze werden aus der Lösung ihrer Salze bei Anwesenheit von freier Essigsäure je nach deren Verhältnis zum Metallsalz durch Rubeanwasserstoffsäure entweder gar nicht oder nur unvollständig gefällt, während Kupfer quantitativ abgeschieden wird.

Da nun bei praktischen Untersuchungen ein Nickel- oder Kobaltgehalt nicht bekannt und deshalb auch eine Bemessung der zur Fällungsverhinderung notwendigen Essigsäuremenge nicht angängig ist, so kann die überaus empfindliche Rubeanatfällung nicht zum Nachweis von Kupfer neben Nickel und Kobalt herangezogen werden, wenn der Nachweis in einem Proberöhrchen vorgenommen wird, denn es besteht dabei stets die Gefahr, auch Kobalt oder Nickel auszufällen. Hingegen gestattet die Durchführung der Reaktion auf Filtrierpapier unter Auswertung von Kapillaritätsvorgängen, wenig Kupfer auch neben großen Mengen Nickel oder Kobalt eindeutig zu erkennen.

Ausführung. | Auf mit Rubeanwasserstoff imprägniertem Filtrierpapier (zweckmäßig sog. Tüpfelpapier) wird 1 Tropfen einer mit Essigsäure angesäuerten Probelösung gebracht. Es entstehen zwei Zonen mit verschiedenem Essigsäuregehalt; in der zentralen Zone ist die Essigsäurekonzentration am größten und es scheidet sich daher in dieser lediglich das Kupfer in Form eines olivgrünen bzw. schwarzen Kreises ab, während das Nickel weiterwandert und um den Zentralkreis einen violetten bis blauen Ring bildet, der bei längerem Stehen infolge Verdunstung der Essigsäure gegen die Mitte rückt.

Bei Anwesenheit von Kobalt sind die Verhältnisse die gleichen, nur ist dann der zentrale Kupferkreis von einer braungelben Zone des Kobaltrubeanates umgeben; auch bei gleichzeitiger Gegenwart von Kobalt und Nickel ist Kupfer durch die kapillare Trennung noch deutlich zu erkennen. Die auf Kupfer zu prüfenden Kobalt- oder Nickellösungen sollen in bezug auf diese beiden Metalle nicht stärker als 2proz. sein.

Die Fig. 3, 4, 9 und 10 auf Farbtafel II zeigen den Ausfall der Kupferreaktion neben Nickel, bzw. Kobalt.

Erfassungsgrenze: 0,05 γ Kupfer
Grenzkonzentration: 1:1000000 } neben der 20000fachen Menge Nickel.

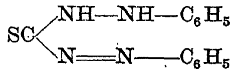
Erfassungsgrenze: 0,25 γ Kupfer
Grenzkonzentration: 1:200000 } neben der 2000fachen Menge Kobalt (in essigsaurer Lösung).

Handelt es sich bloß um den Nachweis von Kupfer neben Kobalt, so empfiehlt es sich, von der neutralen Probelösung 1 Tropfen auf mit Rubeanwasserstoff imprägniertes Papier zu bringen. Es bildet sich dann ein zentraler Kreis von Kupferrubeanat, der von einem braungelben konzentrischen Ring (Kobaltrubeanat) umgeben ist.

Erfassungsgrenze: 0,05 γ Kupfer }
Grenzkonzentration: 1:1000000 } neben der 20000fachen Menge Kobalt.

Nachweis mit Dithizon[1]).

Das Diphenylthiocarbazon (Dithizon)



bildet mit zahlreichen Schwermetallen unlösliche farbige Innerkomplexsalze, die von organischen Lösungsmitteln leicht aufgenommen werden. Das Kupfersalz ist gelbbraun und entsteht sowohl in neutralen als auch in ammoniakalischen und ammonsalzhaltigen Lösungen. Verwendet man eine verdünnte Lösung des Reagens in Tetrachlorkohlenstoff und schüttelt mit kleinen Mengen derselben die Probelösung aus, so kann Kupfer auch bei Gegenwart großer Mengen anderer Schwermetalle (mit Ausnahme der Edelmetalle und Quecksilber) erkannt werden, weil dann gemäß der großen Tendenz zur Bildung von Kupferdithizon lediglich dieses und nicht andere Schwermetalldithizonsalze entstehen.

Ausführung. In einem kleinen Reagensglas wird 1 Tropfen der neutralen oder schwach ammoniakalischen Probelösung mit einem Tropfen einer Lösung von Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff kräftig durchgeschüttelt. Die grüne Farbe der Reagenslösung schlägt hierbei sofort nach gelbbraun um.

Erfassungsgrenze: 0,03 γ Kupfer.
Grenzkonzentration: 1:1660000.
Reagenzien: Lösung von 1—2 mg Dithizon in 100 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff. Auch auf Filtrierpapier oder in der Vertiefung einer Tüpfelplatte läßt sich Kupfer durch eine Tüpfelreaktion mittels Dithizon erkennen, doch ist dann eine stärkere Reagenslösung (etwa 10 mg Dithizon in 100 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff) erforderlich; die hierbei erreichbare Erfassungsgrenze beträgt 0,2 γ Kupfer.

[1]) H. Fischer, Mikrochemie, 8, 319, 1930. Z. angew. Ch. 42, 1025. 1929.

Die nachstehende Tabelle 8 veranschaulicht die in neutralen Kupfersalzlösungen bei Gegenwart anderer mit Dithizon reagierender Schwermetalle erreichbare Erfassungsgrenzen und Grenzkonzentrationen.

Tabelle 8.

Verwendetes Fremdmetallsalz	Erfassungsgrenze γ in 0,05 cm^3	Menge des Fremdmetalles γ in 0,05 cm^3	Grenzverhältnis Kupfer : Fremdmetall
$Pb(C_2H_3O_2) \cdot aq$	0,05	13700	1 : 246000
$ZnSO_4 \cdot aq$	0,07	2000	1 : 28500
$Cd(C_2H_3O_2) \cdot aq$	0,05	7200	1 : 144000
$NiSO_4 \cdot aq$	0,1	4000	1 : 40000

Cadmium.

1. Nachweis mit Diphenylcarbazid[1]).

Der Zusatz einer alkoholischen Lösung von Diphenylcarbazid

$$OC\begin{matrix} \diagup NH-NHC_6H_5 \\ \diagdown NH-NHC_6H_5 \end{matrix}$$

erzeugt in neutralen oder acetatgepufferten Cadmiumsalzlösungen je nach der Metallkonzentration einen rotvioletten Niederschlag bzw. eine ebensolche Färbung, die von einem Cadmiumsalz des Diphenylcarbazids herrührt.

Die Diphenylcarbazidreaktion ist für Cadmium nicht spezifisch, doch läßt sich durch geeignete Maßnahmen Cadmium auch neben nicht zu großen Mengen Kupfer, Blei und Quecksilber erkennen.

Ausführung. Auf einem mit alkoholischer Diphenylcarbazidlösung imprägnierten und hernach getrockneten Filtrierpapier wird 1 Tropfen der Probelösung aufgetragen und 1—2 Minuten über eine offene Ammoniakflasche gehalten; eine Blauviolettfärbung zeigt das Vorliegen von Cadmium an.

Erfassungsgrenze: 4 γ Cadmium.

Grenzkonzentration: 1:12500.

Reagenzien: 1. Alkoholische Diphenylcarbazidlösung.
2. Ammoniak.

---

[1]) F. Feigl und F. Neuber, Z. anal. Ch. **62**, 378. 1923.

Nachweis von Cadmium neben anderen Metallen.

a) Neben Kupfer.

Der Nachweis gelingt nach Überführung des Kupfers in die Cuproform, da lediglich Kupfer (II)-, nicht aber Kupfer(I)salze mit Diphenylcarbazid farbige Niederschläge liefern.

Die Reagenzien, welche zu dieser Überführung notwendig sind, lassen sich der Diphenylcarbazidlösung beimengen; es empfiehlt sich deshalb, eine Lösung folgender Zusammensetzung zu verwenden: Eine *kalt* gesättigte Lösung von Diphenylcarbazid in 90proz. Alkohol wird mit festem Kaliumrhodanid gesättigt und hierauf mit einigen Kristallen Kaliumjodid versetzt.

Ein mit dieser Lösung getränktes Filtrierpapier dient nun zum Nachweis von Cadmium neben Kupfer.

Erfassungsgrenze: 8 γ Cadmium neben der 273fachen Kupfermenge.

b) Neben Blei.

Obwohl Bleisalze mit Diphenylcarbazid unter den gegebenen Bedingungen im Reagensglas nicht reagieren, tritt bei Durchführung der Reaktion auf Filtrierpapier zuweilen eine schwache Verfärbung ein, welche die Anwesenheit von Cadmium vortäuschen könnte. Wird aber das unter a) beschriebene Reagens benützt, dann kommt es zur Bildung von unlöslichem Bleijodid, welches den Cadmiumnachweis nicht beeinträchtigt. Der Nachweis von Cadmium neben Blei gestaltet sich dann folgendermaßen: Auf ein mit Diphenylcarbazidlösung getränktes Filtrierpapier wird 1 Tropfen der Blei und Cadmium enthaltenden Lösung aufgetragen. Es kommt zur Bildung eines Bleijodidkreises, während das Cadmium in eine konzentrische Ringzone wandert (besonderes beim Aufbringen eines Wassertropfens) und dort in der früher geschilderten Weise reagiert.

Erfassungsgrenze: 8 γ Cadmium neben der 80fachen Bleimenge.

c) Neben Wismut.

Wismutsalze reagieren unter den Versuchsbedingungen mit Diphenylcarbazid nicht. Durch eine Tüpfelreaktion lassen sich noch 8 γ Cadmium neben der 60fachen Menge Wismut erkennen.

d) Neben Quecksilber.

Bei Verwendung des unter a) angegebenen Reagens lassen sich 4 γ Cadmium neben der 33fachen Menge Quecksilber erkennen. 25 γ Cd waren in einem Tropfen einer Lösung nachzuweisen, in welcher ein Verhältnis Cd:Hg:Cu:Pb:Bi = 1:10:160:37:20 bestand.

2. Nachweis mit Dinitrodiphenylcarbazid[1]).

Zahlreiche Metallhydroxyde, darunter auch das Cadmiumhydroxyd, werden durch Dinitrodiphenylcarbazid

$$OC\begin{cases} NH{-}NHC_6H_4NO_2\,(p) \\ NH{-}NHC_6H_5NO_2\,(p)\,, \end{cases}$$

offenbar durch Adsorption angefärbt. Bei Gegenwart von Nitrodiphenylcarbazid gefälltes Cadmiumhydroxyd besitzt eine braune Färbung, die beim längeren Stehen in Grünblau übergeht. Die Umfärbung wird aus noch nicht bekannten Gründen durch Formaldehyd beschleunigt.

Diese Tatsache kann zu einem Nachweis von Cadmium auch neben Kupfer dienen, wenn man für Bedingungen sorgt, bei denen lediglich Cadmiumhydroxyd, nicht aber Kupferhydroxyd entsteht; eine Möglichkeit hierzu bietet das verschiedene Verhalten der komplexen Cyanide der genannten Metalle gegenüber Formaldehyd.

Bekanntlich reagieren Alkalicyanide mit Formaldehyd unter Bildung der Kaliumverbindung des Glykolsäurenitrils (vgl. S. 339).

$$CH_2\begin{cases} OH \\ CN \end{cases}$$

Die komplexen Cyanide sind nun, wenn man von eventuellen Zwischenstufen absieht, zum geringen Teil gemäß

$$[Cd(CN)_4'']\rightleftharpoons Cd^{\cdot\cdot}+4CN' \qquad (1)$$

$$[Cu_2(CN)_4]''\rightleftharpoons Cu_2^{\cdot\cdot}+4CN' \qquad (2)$$

dissoziiert. Die Konzentration der nach (1) gebildeten Cyanionen ist aber immerhin groß genug, um mit Formaldehyd zu reagieren, wodurch das Gleichgewicht dauernd gestört wird und hinreichend Cadmiumionen entstehen, um das Löslichkeitsprodukt des Cadmiumhydroxyds zu überschreiten. Das unter diesen Bedingungen entstehende Cadmiumhydroxyd scheint zur Anfärbung durch das Carbazid besonders geeignet zu sein.

Im Gegensatz zum komplexen Cadmiumcyanid wird das komplexe Kaliumcuprocyanid durch Formaldehyd lediglich beim Erhitzen unter Bildung von Cuprocyanid zersetzt; in der Kälte bleibt die Lösung völlig klar.

[1]) K. Heller und P. Krumholz, Mikrochemie 7, 217. 1929, sowie nach unveröffentlichten Versuchen von Herrn P. Krumholz.

Ausführung. Auf einer Tüpfelplatte wird 1 Tropfen der sauren, neutralen oder ammoniakalischen Probelösung mit je einem Tropfen Natronlauge und Kaliumcyanid vermischt, 1 Tropfen Reagens und 2 Tropfen Formaldehyd zugefügt und verrührt. Bei Gegenwart von Cadmium entsteht eine blaugrüne Fällung bzw. eine ebensolche Färbung. Das in alkalischer Lösung rot gefärbte Reagens wird durch Formaldehyd allein violett gefärbt. Bei kleinen Cadmiummengen empfiehlt es sich daher, die Farbänderung mit der eines Kontrollversuches zu vergleichen.

Erfassungsgrenze: 0,8 γ Cadmium.
Grenzkonzentration: 1:62000.
Reagenzien: 1. 10proz. Natronlauge.
2. 10proz. Kaliumcyanid.
3. 40proz. Formaldehyd.
4. 0,1proz. alkoholische Lösung von Dinitrodiphenylcarbazid.

Zur Herstellung des Reagens werden 2 g Harnstoff mit 10 g Paranitrophenylhydrazin bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung auf 160—180° erwärmt, was ca. $^1/_2$—1 Stunde in Anspruch nimmt; nach dem Erkalten wird das Reaktionsprodukt gepulvert und kann ohne weitere Reinigung direkt verwendet werden.

Nachweis von Cadmium neben Kupfer.

Um die Reaktion zwischen Kupfer und dem Carbazid völlig zu verhindern, muß ein genügender Überschuß an Kaliumcyanid verwendet werden.

Ausführung. Auf die Tüpfelplatte wird 1 Tropfen der Probelösung, die nicht mehr als 4 g Kupfer in 100 cm enthalten soll, mit einem Tropfen Natronlauge und 3 Tropfen Kaliumcyanid verrührt, bis das Kupferhydroxyd bzw. -cyanid völlig gelöst ist, hierauf mit 2 Tropfen Reagens und 3 Tropfen Formaldehyd vermischt.

Bei Anstellung eines Parallelversuches mit einer 15proz. Kupfersulfatlösung wurden nachstehende Werte erhalten:

Erfassungsgrenze: 4 γ Cadmium
Grenzkonzentration: 1:12500 } neben der 400fachen Menge Kupfer.

Soll Cadmium im Analysengang neben Ionen der 2. Gruppe nachgewiesen werden, dann empfiehlt es sich, die Probelösung mit Ammoniak

zu versetzen, zu zentrifugieren und in der Kupfer und Cadmium enthaltenden Lösung wie vorstehend angegeben auf Cadmium zu prüfen.

Die Anwesenheit größerer Mengen von Ammonsalzen setzt die Empfindlichkeit etwas herab, immerhin sind 4 γ Cadmium neben der 250fachen und 2 γ Cadmium neben der 120fachen Menge Kupfer bei Anstellung eines Blindversuches deutlich zu erkennen.

3. Nachweis mit Nitrophenolarsinsäure[1]).

Cadmiumsalze bilden in essigsaurer Lösung mit Nitrophenolarsinsäure $C_6H_3(NO_2)OH—OAs(ONa)_2$ einen kristallinischen Niederschlag, der vermutlich von einer Cadmiumverbindung der genannten Säure herrühren dürfte. Zinksalze reagieren unter den Versuchsbedingungen nicht und es können daher noch sehr kleine Cadmiummengen neben viel Zink erkannt werden.

b) Gruppe der sauren Sulfide.

Arsen.

1. Nachweis mit Zinnchlorür[2]).

Sowohl Verbindungen des drei- als auch des fünfwertigen Arsens werden in stark salzsaurer Lösung durch Zinnchlorür zu elementarem Arsen reduziert, welches als braunschwarzer Niederschlag[3]) ausfällt:

$$2As^{\cdot\cdot\cdot} + 3Sn^{\cdot\cdot} = As_2 + 3Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}.$$

Die Reduktion wird durch Erwärmung beschleunigt. Sie erfolgt nur in stark saurer Lösung, weil lediglich Arsenoion bzw. das undissoziierte Arsentrichlorid mit Zinnchlorür reagiert, nicht aber das Arsenition, das sich in Lösungen, die mit Wasser verdünnt werden, bildet:

$$As^{\cdot\cdot\cdot} + 3H_2O = AsO_3{}''' + 3H^{\cdot}.$$

Von anderen Metallsalzen werden nur Quecksilbersalze (nicht aber Antimonverbindungen) unter diesen Versuchsbedingungen zu Metall

---

1) F. Pavelka und E. Kolmer, Mikrochemie 8, 277. 1930. In der angeführten Arbeit, auf die deshalb lediglich verwiesen sei, ist nicht vermerkt, welche der isomeren Nitrophenolarsinsäure zur Verwendung gelangt; es besteht jedoch kein Zweifel, daß der Nachweis nicht nur als Kristallfällung unter dem Mikroskop, sondern auch als Tropfenreaktion ausführbar sein dürfte.

2) A. Bettendorf, Z. anal. Ch. 9, 105. 1870.

3) Der Niederschlag ist stets zinnhaltig; vgl. hierzu die eingehenden Untersuchungen über die Bettendorf-Probe von K. Zwicknagel, Z. anorg. Ch. 151, 41. 1926.

reduziert, so daß der empfindliche Nachweis von Arsen mittels Zinnchlorür (die sog. Bettendorf-Probe) als weitgehend spezifisch gelten kann. Eine Entfernung des störenden Quecksilbers durch einfaches Abglühen der Probe ist nicht statthaft, weil hierbei auch Arsenverbindungen (z. B. Arsentrioxyd oder Arsenhalogenide) verflüchtigt werden können. Sorgt man aber gemäß der nachfolgenden Arbeitsvorschrift für die Überführung des Arsens in glühbeständige Pyroarsenate, dann kann Arsen auch neben Quecksilber durch die Bettendorf-Probe erkannt werden.

Die Empfindlichkeit des Arsennachweises wird durch die Anwesenheit farbiger Salze in der Lösung herabgesetzt. Größere Mengen von Chrom-, Kobalt- und Nickelsalzen beeinträchtigen demnach die Empfindlichkeit, während Kupfersalze durch Zinnchlorür zu farblosem Cuprochlorid reduziert werden und nicht stören.

Soll Arsen neben großen Mengen der genannten störenden Metallsalze erkannt werden, dann empfiehlt es sich, den Arsennachweis in dem aus saurer Lösung ausgefällten Sulfidgemisch anzustellen. Hierzu sei bemerkt, daß Arsen, wenn es in fünfwertiger Form vorliegt, durch Schwefelwasserstoff in der Kälte nur langsam und unvollständig gefällt wird; die Fällung kann aber außerordentlich beschleunigt werden, wenn man kleine Mengen Kaliumjodid zusetzt[1]).

Ausführung. 1 Tropfen der Probelösung wird in einem Mikrotiegelchen mit je 1—2 Tropfen Ammoniak, Wasserstoffsuperoxyd und konzentrierter Magnesiumchloridlösung verrührt, langsam eingedunstet und dann stark geglüht. Durch dieses Verfahren wird Arsen, auch wenn es als Sulfid oder in sulfalkalischer Lösung vorgelegen ist, zuverlässig in glühfestes $Mg_2As_2O_7$ übergeführt, während Quecksilbersalze sich verflüchtigen. Hierauf wird der Glührückstand mit 1—2 Tropfen einer sauren Zinnchlorürlösung versetzt und gelinde erwärmt. Die Abscheidung eines braunschwarzen Niederschlages bzw. eine Braunfärbung beweist die Anwesenheit von Arsen.

Erfassungsgrenze: 1 γ Arsen.
Grenzkonzentration: 1:50000.

[1]) Kaliumjodid wirkt als Katalysator, indem es Arsensäure gemäß $As_2O_5 + 4 J' + 4 H^{\cdot} = As_2O_3 + 2 H_2O + 2 J_2$ reduziert, wonach das freigemachte Jod durch Schwefelwasserstoff wieder in Jodion rückverwandelt wird.

Reagenzien: 1. Ammoniak.
2. 10proz. Wasserstoffsuperoxyd.
3. 10proz. Magnesiumchloridlösung.
4. Zinnchlorürlösung (Lösung von $SnCl_2$ in 35proz. Salzsäure).

2. Nachweis durch Reduktion zu Arsenwasserstoff und Umsetzung mit Silbernitrat[1]).

Wenn Arsenwasserstoff auf ein Filtrierpapier auftrifft, das mit einer Silbernitratlösung befeuchtet ist, so färben sich die benetzten Stellen des Papieres. Wird eine Lösung von einem Teil Silbernitrat und einem Teil Wasser verwendet, so entsteht durch Arsenwasserstoff ein zitronengelber Fleck von $AsAg_3 \cdot AgNO_3$, welcher durch Betupfen mit Wasser unter Zersetzung und Silberabscheidung schwarz wird; Antimonwasserstoff (SbH_3) färbt die Peripherie der mit Silbernitrat betupften Stelle dunkelrot bis schwarz, es erfolgt demnach auf dem Papier eine Art kapillare Trennung der Reaktionsprodukte der beiden Hydride mit Silbernitrat. Filtrierpapier, das mit verdünnteren Silbernitratlösungen (z. B. in dem Verhältnis 1:4) oder mit ammoniakalischer Silbernitratlösung befeuchtet ist, wird durch beide Gase sofort geschwärzt. Auch Schwefel- und Phosphorwasserstoff bewirken ähnliche Färbungen (Sulfid- bzw. Phosphidbildung); auf die mögliche Bildung dieser störenden Hydride ist daher Rücksicht zu nehmen[2]).

Ausführung. In dem Entwicklungsgefäß des auf S. 122 angegebenen Apparates wird 1 Tropfen der zu untersuchenden Lösung mit einigen Zinkplättchen und verdünnter Schwefelsäure zusammengebracht und mit dem Trichteraufsatz verschlossen, auf welchem ein mit Silbernitratlösung (1 Teil Silbernitrat auf 4 Teile Wasser) befeuchtetes Filterscheibchen aufgelegt ist. Bei Anwesenheit von Arsen entsteht ein grauer Fleck.

Erfassungsgrenze: 1 γ Arsen.
Grenzkonzentration: 1:50000.

[1]) GUTZEIT, Pharm. Ztg. 24, 263. 1879. Vgl. auch H. BECKURTS, Pharm. Zentralhalle 25, 197, 209, 223.

[2]) E. DOWZAND (Chem. Ztrblt. 1901 I 1177) sowie A. GOTTHELF (Z. anal. Ch. 24, 263. 1905) haben vorgeschlagen, H_2S, PH_3 und SbH_3 durch mit Cu_2Cl_2 imprägnierte Watte zurückzuhalten und hernach AsH_3 auf Sublimatpapier durch Bildung von gelben $As(HgCl)_3$ nachzuweisen; dieses Verfahren ließe sich vielleicht auch bei einer Durchführung als Tropfenreaktion verwenden.

Reagenzien: 1. Metallisches Zink in Plättchen.
2. Verdünnte Schwefelsäure.
3. Silbernitratlösung (1:4).

3. Nachweis mit Silbernitrat.

Lösliche und unlösliche Arsenate setzen sich mit Silbernitrat gemäß

$$Me_3AsO_4 + 3\,AgNO_3 = Ag_3AsO_4 + 3\,MeNO_3$$

zu rotbraunem Silberarseniat um, das in Essigsäure unlöslich ist.

Liegt das Arsen in Form von arseniger Säure, Arsenit, Sulfid, Alkalisulfoarsenit oder als Sulfoarsenat vor, so kann es durch Behandlung mit Ammoniak und Wasserstoffperoxyd in das zum Nachweis erforderliche Arseniat übergeführt werden. Der Nachweis ist jedoch nur bei Abwesenheit von Chrom, Chromaten, Ferro- und Ferricyaniden eindeutig, da auch die genannten Verbindungen farbige und in Essigsäure unlösliche Silbersalze liefern, welche die Erkennbarkeit kleiner Arsenmengen beeinträchtigen.

Ausführung. 1 Tropfen der Probelösung, wenn feste Sulfide vorliegen, ein je nach dem zu erwartenden Arsengehalt stecknadel- bis erbsengroßes Stück wird in einem Mikrotiegel mit wenigen Tropfen Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd erwärmt; bei Sulfiden ist auf vollständige Lösung bzw. Farbloswerden zu achten. Hierauf wird mit Essigsäure angesäuert und 1—2 Tropfen einer Silbernitratlösung zugesetzt; bei Anwesenheit von Arsen entsteht ein braunroter Niederschlag bzw. eine ebensolche Färbung.

Erfassungsgrenze: (ausgehend von reiner As_2O_3-Lösung) 6 γ As_2O_3.
Grenzkonzentration: 1:8000.
Reagenzien: 1. Ammoniak.
2. 10proz. Wasserstoffsuperoxyd.
3. 1proz. Silbernitratlösung.

Nachweis von Alkaliarsenit und -arsenat nebeneinander.

Arsenite lassen sich neben Arseniaten nach den folgenden unter a) oder b) angegebenen Verfahren nachweisen:

a) Reduktion von Jod zu Jodid.

Die Umsetzung von arseniger Säure mit Jod und von Arsensäure mit Jodiden ist gemäß

$$As_2O_3 + J_2 + 2\,H_2O \rightleftharpoons As_2O_5 + 4\,J' + 4\,H^{\cdot}$$

reversibel und verläuft in bicarbonatalkalischer oder essigsaurer Lösung

lediglich im Sinne von links nach rechts unter Jodverbrauch; demgemäß ist bei Abwesenheit anderer jodverbrauchender Substanzen eine Entfärbung von Jod für arsenige Säure charakteristisch.

Ausführung. 1 Tropfen der Probelösung wird auf der Tüpfelplatte mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt und einige mg Natriumbicarbonat zugesetzt oder mit Essigsäure angesäuert und hierauf 1 Tropfen einer Jodstärkelösung zugesetzt. Verschwindet die Blaufärbung nach Umrühren mit einem Glastab, so war arsenige Säure anwesend.

Erfassungsgrenze: 5 γ Arsen
Grenzkonzentration: 1:10000 } neben beliebigen Mengen As_2O_5.

Reagenzien: 1. Verdünnte Schwefelsäure oder Essigsäure.
2. Natriumbicarbonat (fest).
3. Jodstärkelösung.

b) Reduktion von arseniger Säure zu Arsenwasserstoff.

Während in saurer Lösung durch nascenten Wasserstoff sowohl aus Arsenpentoxyd als auch aus Arsentrioxyd flüchtiger Arsenwasserstoff entsteht, der nach der Gutzeitschen Probe erkannt werden kann (S. 164), sind in alkalischer Lösung, z. B. in Natronlauge, durch metallisches Aluminium lediglich Arsenite zu Arsenwasserstoff reduzierbar, Arsenate bleiben hierbei unverändert.

Zur Durchführung des Nachweises von Arsentrioxyd neben Arsenpentoxyd kann (wie auf S. 164 beschrieben), vorgegangen werden; es ist lediglich im Zersetzungsapparat die Reduktion mittels Aluminiumfolie und Natronlauge vorzunehmen.

Antimon.

1. Nachweis durch Reduktion zu elementarem Antimon[1]).

Lösliche und unlösliche Antimon (III)- und (V)verbindungen werden durch nascierenden Wasserstoff zu elementarem Antimon reduziert. Wird die Reduktion auf einem Platinblech oder auf dem Deckel eines Platintiegels mit Zink und Salzsäure (oder Zinn und Salzsäure)[2]) durchgeführt, so scheidet sich das Antimon je nach seiner Menge als schwarzer Niederschlag bzw. als braune festhaftende Schichte auf der Platinfläche, und zwar zunächst immer an etwa vorhandenen rauhen Stellen, ab.

---

[1]) R. Fresenius, Z. anal. Ch. 1, 444. 1862.
[2]) G. Denigès, Chem. Ztrblt. 1901 II 1214.

Arsenverbindungen werden unter den Versuchsbedingungen zum größten Teil zu flüchtigem Arsenwasserstoff reduziert, geringe Mengen elementares Arsen legen sich am Zink an oder finden sich in Form schwarzer Flocken in der Flüssigkeit. Zinnverbindungen werden zu metallischem Zinn reduziert, das sich als grauer, platinfarbener Belag auf dem Platin absetzt. Die Anwesenheit von Zinn beeinträchtigt die Erkennung von Antimon nicht, sie erhöht sogar die Empfindlichkeit des Antimonnachweises, offenbar durch Keimbildung bei der Reduktion kleiner Antimonmengen (vgl. S. 70).

Ausführung. 1 Tropfen der Probelösung, die keine Salpetersäure enthalten darf, wird mit einem Tropfen konzentrierter Salzsäure verrührt, ein hirsekorngroßes Zinkstückchen dazugegeben und auf dem Platinblech je nach der zu erwartenden Antimonmenge 5—30 Minuten lang stehen gelassen. Der Nachweis kann auch so ausgeführt werden[1], daß man auf ein Uhrglas über ein Körnchen metallisches Zink einen Platindraht legt und nun 1 Tropfen der stark salzsauren Probelösung so aufträgt, daß Zink und Platindraht in Berührung bleiben. Bei Anwesenheit von Antimon beginnt sich der Platindraht zu berußen und allmählich scheidet sich das Antimon in Form zarter Flitter am Platin ab, während etwa anwesendes Zinn sich am Zinkkorn, in Schwammform festhaftend, niederschlägt.

Erfassungsgrenze: 20 γ Antimon.
Grenzkonzentration: 1:2500.

Die Ausführung der Reduktion auf einem Platinblech ist dann zu empfehlen, wenn es sich um den Nachweis von Antimonoxyd oder Antimonsäure in fester Metazinnsäure handelt. In diesem Falle wird die feste Probe auf dem Platinblech mit verdünnter HCl verrührt, einige Minuten gelinde erwärmt und dann ein Zinkblättchen eingetragen. Bei Anwesenheit von Antimon ist dann ein schwarzer oder brauner Belag nach Abspülen des Platinbleches mit Wasser erkennbar.

2. Nachweis mit Phosphormolybdänsäure[2]).

Wie bereits beim Kupfer (vgl. S. 151) erwähnt, besitzt das Molybdän in der komplexen Phosphormolybdänsäure eine erhöhte Reaktionsfähigkeit und kann durch gewisse Stoffe, die auf normales Molybdat nicht oder nur unvollständig einwirken, glatt zum sog. Molybdänblau

[1]) E. Rupp, Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 32, 334. 1923.
[2]) F. Feigl und F. Neuber, Z. anal. Ch. 62, 382. 1923.

reduziert werden. Auch Sb(III)salze vermögen in der Wärme diese Reduktion herbeizuführen, wobei aber bemerkenswert ist, daß sie lediglich mit freier Phosphormolybdänsäure oder löslichen Salzen derselben reagieren, nicht aber mit unlöslichen Phosphormolybdaten (Unterschied von Zinnchlorür; vgl. S. 170).

Bei Abwesenheit von Zinn(II)salzen ist der nachstehend beschriebene Antimonnachweis eindeutig; er leistet im Verlaufe des systematischen Analysenganges gute Dienste, wenn es sich um die Feststellung handelt, ob in den aus sulfalkalischer Lösung gefällten Sulfiden Antimon zugegen ist; bekanntlich erfolgt dieser Nachweis in der Lösung, die nach Erwärmung der gefällten sauren Sulfide in Salzsäure (1:1) erhalten wird. In dieser Lösung ist nun stets das Antimon als Antimontrichlorid, das Zinn als Zinntetrachlorid vorhanden, so daß ohne Beeinträchtigung auf Antimon geprüft werden kann.

Ausführung. Auf Filtrierpapier, das mit Phosphormolybdänsäure imprägniert ist, wird 1 Tropfen der Probelösung aufgetragen und über Wasserdampf gehalten. Bei Anwesenheit von Antimon entsteht nach wenigen Minuten je nach dem Gehalt an Antimon eine mehr oder weniger intensive Blaufärbung.

Erfassungsgrenze: 0,2 γ Antimon.

Grenzkonzentration: 1:250000.

Reagenzien: 5proz. Phosphormolybdänsäurelösung.

Darstellung von Phosphormolybdänsäure.

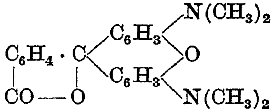
Ammoniumphosphormolybdat wird in heißes Königswasser eingetragen und bis zur völligen Lösung gekocht. Hierauf wird eingedampft, der Trockenrückstand in Wasser gelöst und zweimal daraus umkristallisiert.

3. Nachweis mit Rhodamin B[1]).

Ein Zusatz von Antimon(V)salzen zu den wäßrigen, meist roten Lösungen von Xanthonfarbstoffen bewirkt einen Farbumschlag nach Violett oder Blau, indem gleichzeitig feinverteilte Niederschläge ausfallen. Die Zusammensetzung der hierbei entstehenden Niederschläge ist noch nicht bekannt, doch scheint es sich um Oxydationsvorgänge zu handeln.

[1]) E. Eegriwe, Z. anal. Ch. 70, 400. 1927.

Für den Antimonnachweis ist der Farbstoff Rhodamin B (Tetraäthylrhodamin)



am geeignetsten, vor allem für die Erkennung von kleinen Antimonmengen neben viel Zinn. Da im Verlaufe des syst. Analysenganges stets Antimon(III)- neben Zinn(IV)chlorid vorliegt, wenn die aus sulfalkalischer Lösung gefällten sauren Sulfide durch Salzsäure (1:1) in Lösung gebracht werden, so ist vorher Oxydation erforderlich, die durch Zusatz von Natriumnitrit leicht zu bewerkstelligen ist.

Geringe Eisenmengen beeinträchtigen den Antimonnachweis nicht; hingegen zeigen Quecksilber-, Gold- und Thalliumchlorid, zur hydrolytischen Abscheidung gebrachtes Wismutchlorid, ferner Molybdate und Wolframate in saurer Lösung ähnliche Farbreaktionen mit Rhodamin B wie die Antimonsalze.

Ausführung. Auf einer Tüpfelplatte wird in 1 cm^3 der Farbstofflösung 1 Tropfen der zu untersuchenden stark salzsauren, nötigenfalls vorher durch Natriumnitrit oxydierten Lösung eingetragen. Bei Anwesenheit von Antimon wird die ursprünglich hellrote (fluorescierende) Farbstofflösung nach violett umgefärbt.

Erfassungsgrenze: 0,5 γ
Grenzkonzentration: 1:100 000. } neben der 12500fachen Zinnmenge.

Reagenzien: Rhodamin B-Lösung (0,01 g Farbstoff in 100 cm^3 Wasser).

4. Nachweis durch Luminescenz in der Wasserstoffflamme[1]).

Antimonsalze bewirken bei Berührung mit einer Wasserstoffflamme eine grünblaue Luminescenz, die es gestattet, noch verschwindend kleine Mengen von Antimon zu erkennen, wenn man unter geeigneten Bedingungen die Wasserstoffflamme auf die mit Erdalkalicarbonat verrührte und hierauf schwach ausgeglühte Probe auftreffen läßt. Ähnliche Luminescenzreaktionen bewirken lediglich noch Wismutsalze (cyanblau) und Mangansalze (gelb).

Über die Ausführung der Leuchtreaktion vergleiche S. 146.

---

[1]) J. Donau, Monatsh. Ch. 34, 949. 1913.

Zinn.

1. Nachweis durch Bildung von Ferrodimethylglyoxim[1]).

Stannosalze können indirekt durch ihre Reduktionswirkung auf Eisen(III)salze ($2Fe^{\cdots} + Sn^{\cdot\cdot} = 2Fe^{\cdot\cdot} + Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$) nachgewiesen werden, wenn man die außerordentlich empfindliche Farbreaktion, welcher die Bildung einer komplexen Ferrodimethylglyoximverbindung zugrunde liegt (vgl. S. 204), heranzieht.

Ausführung. 1 Tropfen der zu prüfenden stark sauren Lösung (die Zinn in der zweiwertigen Form enthält), wird mit einem Tropfen einer verdünnten Eisenchloridlösung versetzt, nach 1 Minute ein Körnchen Weinsäure und nach Lösung derselben 1 Tropfen Dimethylglyoxim und hernach Ammoniak zugesetzt. Je nach dem Zinngehalt entsteht eine mehr oder weniger intensive Rotfärbung von Eisen(II)-dimethylglyoxim.

Erfassungsgrenze: 0,04 γ Zinn.

Grenzkonzentration: 1:1250000.

Reagenzien: 1. 0,1n Eisenchloridlösung (salzsauer).
2. Weinsäure (fest).
3. 1proz. Lösung von Dimethylglyoxim in Alkohol.
4. Ammoniak.

2. Nachweis mit Phosphormolybdänsäure[2]).

Zinnchlorür vermag nicht nur Molybdate zu niederen farbigen Molybdänoxyden zu reduzieren[3]), sondern reagiert auch mit Phosphormolybdänsäure und deren Salzen unter Bildung von sog. „Molybdänblau". Bemerkenswert und wichtig für die Erkennung von Zinn(II)-neben Antimon(III)salzen ist der Umstand, daß Zinnchlorür das Molybdän sowohl in löslichen als auch in unlöslichen Phosphormolybdaten zu reduzieren vermag, während Antimontrichlorid nur gegenüber löslichen, nicht aber unlöslichen Phosphormolybdaten (z. B. dem Kalium- oder Ammoniumsalz) wirksam ist.

Ausführung. Filtrierpapier wird mit einer Lösung von Phosphormolybdänsäure getränkt, kurz über Ammoniak gehalten, wobei Ammoniumphosphormolybdat entsteht, und getrocknet. (So bereitetes Papier kann in dunklen, gut verschlossenen Flaschen vorrätig gehalten werden.)

[1]) F. Feigl, Ch. Ztg. 43, 861, 1919.
[2]) F. Feigl und F. Neuber, Z. anal. Ch. 62, 382. 1923.
[3]) Vgl. C. Zenghelis, Z. phys.-ch. Unterr. 24, 137. 1911.

Bringt man 1 Tropfen einer auf Zinnchlorür zu prüfenden Lösung darauf, so entsteht je nach der Zinnmenge eine mehr oder weniger intensive Blaufärbung.

Erfassungsgrenze: 0,03 γ Zinn.
Grenzkonzentration: 1:1670000.
Reagenzien: 1. Phosphormolybdänsäure (Herstellung vgl. S. 168).
2. Ammoniak.

Nachweis von Zinn neben Antimon.

Liegt das Zinn von Haus aus in der zweiwertigen Form vor, so kann, unabhängig von der Anwesenheit von Antimonsalzen, durch die oben beschriebene Tüpfelreaktion auf Phosphormolybdänsäurepapier das Zinn neben jeder beliebigen Menge Antimon erkannt werden. Ist hingegen vierwertiges Zinn vorhanden, dann ist vorher eine Reduktion zu Zinnchlorür erforderlich. Dieselbe kann in der Art vorgenommen werden, daß man 1—2 Tropfen der Probelösung in einem kleinen Porzellantiegelchen mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure und einem Streifchen Magnesiumband oder einem Zinkstäbchen solange erwärmt, bis das Zink bzw. Magnesium in Lösung gegangen ist. 1 Tropfen der so erhaltenen Lösung wird dann auf Phosphormolybdatpapier aufgebracht. Etwa in Form eines schwarzen Pulvers metallisch abgeschiedenes Antimon behindert den Zinnachweis nicht.

3. Nachweis mit Quecksilberchlorid und Anilin[1]).

Überschüssiges Quecksilberchlorid reagiert in saurer Lösung mit Zinnchlorür bekanntlich unter Kalomelbildung gemäß

$$2\,HgCl_2 + SnCl_2 = Hg_2Cl_2 + SnCl_4.$$

Als Tüpfelreaktion durchgeführt, ist die Erkennung von Zinn infolge der weißen Farbe des gebildeten Quecksilberchlorürs nicht empfindlich. In alkalischer Lösung verläuft jedoch die Reduktion des Sublimats durch Zinn(II)salze bis zu metallischem Quecksilber, das sich in feiner Verteilung als schwarzes Pulver abscheidet und dadurch eine bequeme Ausführung des Zinnachweises in Form einer Tüpfelreaktion gestattet. Die zur Reduktion des Quecksilberchlorids zu elementarem Quecksilber erforderliche Alkalität kann sowohl durch Laugen, Ammoniak als auch Anilin bewirkt werden. Es empfiehlt sich, Anilin zu verwenden, weil lediglich dessen Alkalität so gering ist, daß die Anwesenheit von Anti-

[1]) N. A. TANANAEFF, Z. anorg. Ch. **136**, 372. 1924.

mon(III)salzen (die bei Gegenwart von Lauge oder Ammoniak gleichfalls Sublimat zu metallischem Quecksilber zu reduzieren vermögen), die Eindeutigkeit des Zinnnachweises nicht beeinträchtigt.

Ausführung. Ein Stück Filtrierpapier wird durch Eintauchen in eine konzentrierte Mercurichloridlösung imprägniert und getrocknet. 1 Tropfen der nicht zu stark sauren Probelösung, die das Zinn in zweiwertiger Form enthalten muß, wird aufgetragen und dann mit einem Tropfen Anilin getüpfelt. Bei Anwesenheit von Zinn erscheint je nach dessen Menge ein schwarzer bzw. brauner Fleck.

Erfassungsgrenze: 0,6 γ Zinn.
Grenzkonzentration: 1:83000.

Enthält die Probelösung das Zinn in vierwertiger Form, so ist vorherige Reduktion erforderlich. Dieselbe kann in Form einer Tropfenreaktion folgendermaßen ausgeführt werden. Auf einem Uhrglas wird 1 Tropfen der Probelösung mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure (d = 1,19) vermischt und ein kleiner Streifen (2—3 mm) metallisches Magnesium aufgetragen. Das Magnesium geht innerhalb weniger Minuten in Lösung und bei hinreichendem Salzsäureüberschuß fällt kein Zinn, sondern lediglich das Antimon in schwarzen Flocken aus. Mit einem Tropfen der reduzierten Lösung kann dann auf Mercurichloridpapier die oben beschriebene Tüpfelreaktion ausgeführt werden.

Reagenzien: 1. Mercurichloridpapier.
2. Anilin.

4. Nachweis mit Diazingrün[1]).

Um das Zinn von Antimon zu trennen, verwendet man im Analysengang am häufigsten und bequemsten metallisches Eisen, durch das Stannisalze in die leicht nachweisbare Stannoform übergeführt werden, während Antimon in elementarer Form zur Abscheidung gelangt.

$$Sn^{::} + Fe = Fe^{\cdot\cdot} + Sn^{\cdot\cdot}$$

$$2\,Sb^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,Fe = 3\,Fe^{\cdot\cdot} + Sb_2$$

Für die meisten Farbreaktionen auf zweiwertiges Zinn stört indessen das gebildete, gleichfalls reduzierende Ferroeisen.

Ein Farbstoff, der lediglich durch Stannosalze, nicht aber durch Ferroeisen unter Farbänderung reduziert wird, ist der Azofarbstoff Diazingrün S(K). Derselbe löst sich in Wasser und Salzsäure mit blauer

[1]) E. Eegriwe, Z. anal. Ch. 74, 223. 1928.

Farbe; bei der Reduktion mit Zinnchlorür bildet sich der rote Safraninfarbstoff zurück, so daß der Farbübergang blau → violett → rot zum Nachweis von Zinn verwendet werden kann.

Ausführung. Handelt es sich demnach um den Nachweis von Zinn im Verlaufe des systematischen Schwefelwasserstoffganges, so kann die salzsaure Lösung der Sulfide von Antimon und Zinn mit Eisendraht reduziert und 1 Tropfen der reduzierten Lösung zu 1 cm^3 Reagenslösung auf der Tüpfelplatte zugesetzt werden. Eine Rot- bzw. Violettfärbung, die durch Anstellung einer Parallelprobe deutlich sichtbar gemacht werden kann, zeigt das Vorliegen von Zinnchlorür an.

Erfassungsgrenze: 2 γ Zinn.
Grenzkonzentration: 1:25000.
Reagenzien: Diazingrünlösung. (0,01 g Diazingrün S(K) in 100 cm^3 Wasser.)

5. Nachweis mit Kakothelin[1]).

Eine wäßrige Lösung von Kakothelin erzeugt in sauren Zinn (II)-lösungen eine Violettfärbung, die wahrscheinlich von einem Reduktionsprodukt des Kakothelins herrührt; dieses selbst ist eine Nitroverbindung des Brucins von nicht bekannter Konstitution (die Bruttoformel ist $C_{20}H_{22}N_2O_5(NO_2)_2$). Andere Metallsalze reagieren mit Kakothelin nicht, so daß auch eine mit Eisendraht reduzierte Zinnsalzlösung zur Untersuchung gelangen kann.

Bemerkt sei, daß der Nachweis in Form der nachstehend angegebenen Tüpfelreaktion empfindlicher ist als in der Eprouvette (Erfassungsgrenze: 30 γ Sn in 3 cm^3).

Ausführung. Filtrierpapier wird mit einer gesättigten wäßrigen Lösung von Kakothelin imprägniert und auf das noch nicht völlig getrocknete Papier 1 Tropfen der Probelösung aufgebracht. Je nach der Zinnmenge entsteht auf dem gelben Papier ein roter Kreis oder Ring, der von einer farblosen Zone umgeben ist. (S. Farbtafel I, Fig. 2.)

Erfassungsgrenze: 0,2 γ Zinn.
Grenzkonzentration: 1:250000.
Reagenzien: Gesättigte wäßrige Lösung von Kakothelin.

[1]) G. GUTZEIT, Helv. chim. Acta **12**, 720. 1929; Chem. Ztrbl. **1929** II 3166.

Darstellung von Kakothelin.

4 g Brucin werden in einem Gemisch von 100 cm³ Salpetersäure und 100 cm³ Wasser 15 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird filtriert, der Niederschlag mit wenig kaltem Wasser und mit Alkohol säurefrei gewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet,

6. Nachweis durch Flammenfärbung[1]).

Wenn Wasserstoff bei Gegenwart von Zinn gebildet wird, so entstehen zugleich auch geringe Mengen von Zinnwasserstoff[2]) (SnH_4), welche die entleuchtete Flamme eines Bunsenbrenners charakteristisch zu färben vermögen.

Wird etwa eine zu untersuchende Substanz oder Flüssigkeit in einer Porzellanschale mit einer reichlichen Menge konzentrierter Salzsäure versetzt, zur Entwicklung von Wasserstoff einige Stückchen reines Stangenzink zugegeben, mit einem mit kaltem Wasser gefüllten Reagensglas verrührt und dann der eingetauchte Teil des Reagensglases in die entleuchtete Flamme eines Bunsenbrenners gehalten, so erscheint bei Anwesenheit selbst kleiner Zinnmengen um das Reagensglas ein charakteristischer blauer Flammenmantel. Diese Flammenfärbung ist für Zinn eindeutig; sie kann, da auch Flammengase bereits reduzierend wirken, bereits mit einem Tropfen einer zinnhaltigen Lösung hervorgerufen werden[3]).

Ausführung. Auf ein Magnesiastäbchen wird 1 Tropfen der Probelösung gebracht und in der Weise eingedampft, daß man das Stäbchen in etwa $^1/_2$ cm Entfernung vom Tropfen in die Flamme eines klein gestellten Brenners hält. Der Trockenrückstand wird mit einem Tropfen konzentrierter Salzsäure befeuchtet und in den Reduktionsraum einer Mikroflamme gehalten. Bei Anwesenheit von Zinn entsteht rings um das Magnesiastäbchen ein blauer Flammenmantel. Die Flammenfärbung läßt sich durch Befeuchten des gleichen Trockenrückstandes mit konzentrierter Salzsäure mehrmals wiederholen, wenn die Zinnmenge größer als 0,25 γ ist.

Erfassungsgrenze: 0,03 γ Zinn.
Grenzkonzentration: 1:1660000.

[1]) H. MEISSNER, Z. anal. Ch. 80, 247. 1930; vgl. auch O. SCHMATOLLA, Chem. Ztg. 25, 468. 1901.

[2]) W. VAUBEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 515. 1927.

[3]) Nach Versuchen von Herrn H. J. KAPULITZAS.

Molybdän.

1. Nachweis mit Kaliumrhodanid und Zink[1]).

Lösungen von Molybdaten färben sich auf Zusatz von Kaliumrhodanid und Salzsäure gelb; wird ein Körnchen Zink oder ein anderes Reduktionsmittel hinzugefügt, so erfolgt Reduktion zu dreiwertigem Molybdän, dessen Rhodanid bzw. die Komplexverbindung $K_3[Mo(CNS)_6]$ die Lösung intensiv carminrot färbt.

Ist Eisen zugegen, dann empfiehlt es sich, nach erfolgter Reduktion einige Tropfen Phosphorsäure ($d = 1{,}76$) zuzusetzen, wodurch farblose Eisenphosphorsäure gebildet wird; die Anwesenheit von Eisen wird an der Rotfärbung erkannt, die sich sofort nach Zusatz des Kaliumrhodanids einstellt.

Sind von Haus aus Phosphate, organische Säuren (Oxal-, Weinsäure usw.) sowie Phosphorsäure zugegen, die mit Molybdaten stabile Komplexverbindungen liefern, so kann die Molybdatreaktion ganz verhindert bzw. ihre Empfindlichkeit stark herabgesetzt werden. Zu berücksichtigen ist ferner die Anwesenheit von Quecksilbersalzen sowie von Nitriten, welche unter den Versuchsbedingungen Rhodanid verbrauchen [Bildung von wenig dissoziiertem Quecksilberrhodanid bzw. löslichem roten Nitrosylrhodanid (NOCNS)]. Bei Anwesenheit von Wolframaten entstehen unter den Versuchsbedingungen unlösliche blaue niedere Wolframoxyde, welche die Empfindlichkeit und Eindeutigkeit des Nachweises herabsetzen; durch kapillare Trennung (s. u.) läßt sich in diesem Falle eine Verbesserung erzielen.

Erfassungsgrenze: 0,1 γ Molybdän.
Grenzkonzentration: 1:500000.

Der Nachweis kann unter Verwendung von Zinnchlorür oder Natriumthiosulfat als Reduktionsmittel auf folgende Weise als Tüpfelreaktion auf Filtrierpapier durchgeführt werden[2]):

Ausführung. Auf Filtrierpapier, das vorher mit Salzsäure getränkt wurde, wird je 1 Tropfen der Probelösung und 1 Tropfen KCNS-Lösung aufgetragen. Bei Anwesenheit von Eisen entsteht ein roter Fleck, der nach Zusatz von Zinnchlorür oder Natriumthiosulfat verschwindet. An seiner Stelle entsteht bei Gegenwart von Molybdaten ein zinnoberroter Fleck von $K_3[Mo(CNS)_6]$.

[1]) C. D. Braun, Z. anal. Ch. 2, 36. 1863. F. C. Krauskopf und C. E. Swarte, J. Am. chem. Soc. 48, 3021. 1926; Chem. Ztrblt. 1927 I 1346.

[2]) N. A. Tananaeff und G. A. Patschenko, Chem. Ztrblt. 1930 I 412.

Titan, Vanadin und Uran beeinträchtigen die Reaktion nicht; lediglich Wolfram erzeugt einen blauen Fleck von niederen Wolframoxyden. Diese Störung läßt sich ausschalten, wenn man den Probetropfen mit einem Tropfen Salzsäure antüpfelt, wodurch die unlösliche Wolframsäure zurückgehalten wird, während das Molybdän kapillar an den Rand des Tropfens wandert und dort nachgewiesen werden kann.

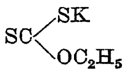
Erfassungsgrenze: 0,1 γ Molybdän.

Grenzkonzentration: 1:500000.

Reagenzien: 1. Salzsäure (1:1).
2. Kaliumrhodanidlösung.
3. Zinnchlorür- oder Natriumthiosulfatlösung.

2. Nachweis mit Kaliumxanthogenat[1]).

In mineralsaurer Lösung entsteht durch Vereinigung von Molybdaten mit Kaliumäthylxanthogenat



eine intensive Rotblaufärbung, bei größeren Molybdänmengen eine Abscheidung von nahezu schwarzen, öligen Tröpfchen; es bildet sich die in organischen Lösungsmitteln (Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform usw.) lösliche Komplexverbindung $MoO_3 \cdot [SC(SX)(OC_2H_5)]_2$[2]), welche gewissermaßen ein organisches Analogon der in organischen Solventien gleichfalls unzersetzt löslichen Verbindung $MoO_3 \cdot 2HCl$ darstellt[3]). Die sehr empfindliche Farbreaktion ist für Molybdate durchaus

[1]) S. Malowan, Z. anorg. Ch. **108**, 73. 1914; Z. anal. Ch. **79**, 202. 1929. J. Koppel, Ch. Ztg. **43**, 777. 1919.

[2]) M. Sievert, Z. anal. Ch. **60**, 464. 1921; Z. ges. Naturwissenschaft. **25**, 5. 1864; vgl. auch J. Koppel, l. c.

[3]) Für diese von C. Debray (C. r. **46**, 1101. 1858) hergestellte Verbindung nimmt F. Ephraim (Lehrbuch der anorgan. Chemie, 4. Aufl. 1929, S. 412) die Konstitution

$$\left[\mathrm{Mo}\begin{array}{l}(\mathrm{OH})_2\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{Cl}_2\end{array}\right]$$

an; für eine analoge Konstitution der Xanthogenverbindung gemäß

$$\left[\mathrm{Mo}\begin{array}{l}(\mathrm{OH})_2\\ \mathrm{O}\\ (\mathrm{SCS}(\mathrm{OC_2H_5}))_2\end{array}\right]$$

spricht der Umstand, daß nach S. Malowan (l. c.) der Äthylxanthogensäureäthylester $SC(SC_2H_5)(OC_2H_5)$ mit Molybdänsäure nicht reagiert.

spezifisch; lediglich diejenigen organischen Säuren, die mit Molybdaten Komplexverbindungen liefern (Oxal-, Wein- oder Citronensäure), bewirken in großer Menge eine Herabsetzung der Empfindlichkeit.

Ausführung. 1 Tropfen der tunlichst neutralen oder schwach sauren Probelösung wird auf einer Tüpfelplatte mit einem Körnchen festen Kaliumxanthogenat versetzt und mit 2 Tropfen 2n-HCl angetüpfelt.

Erfassungsgrenze: 0,04 γ Molybdän.

Grenzkonzentration: 1:1250000.

Reagenzien: 1. Kaliumxanthogenat (fest).
2. 2n-Salzsäure.

Nachweis mit Phenylhydrazin[1]).

Molybdate liefern auf Zusatz von Phenylhydrazin in saurer Lösung einen roten Niederschlag bzw. eine Blutrotfärbung, bei großer Verdünnung eine Rosafärbung. Das Phenylhydrazin wird hierbei durch Ammonmolybdat zum Diazoniumsalz oxydiert und dieses kuppelt mit überschüssigem Phenylhydrazin und Molybdat.

Ausführung.[2]) a) Auf einer Tüpfelplatte wird 1 Tropfen der Probelösung mit 1 Tropfen der Reagenslösung vereinigt. Je nach Molybdänmenge entsteht eine mehr oder weniger intensive Rotfärbung; bei kleinen Molybdänmengen empfiehlt sich die Anstellung eines Parallelversuches.

b) Auf Tüpfelpapier wird ein kleiner Tropfen der Reagenslösung aufgebracht und noch bevor die Lösung vom Papier aufgesaugt ist, 1 Tropfen der Probelösung zugesetzt. Bei Anwesenheit von Molybdän bildet sich nach wenigen Minuten rings um den Tüpfelfleck ein roter Ring. (S. Farbtafel I, Fig. 5.)

Erfassungsgrenze: 0,32 γ Molybdän (auf der Tüpfelplatte).
0,13 γ Molybdän (auf Tüpfelpapier).

Grenzkonzentration: 1:160000 (auf der Tüpfelplatte).
1:300000 (auf Tüpfelpapier).

Reagenzien: Lösung von Phenylhydrazin in Eisessig (1:2).

1) L. Spiegel und Th. Mass, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 512. 1903. E. Montignie, Bl. Soc. chim. France **47**, 128. 1930. Chem. Ztrblt. **1930** I 2281.

2) Nach Versuchen von Herrn H. J. Kapulitzas.

Wolfram.

Nachweis mit Zinnchlorür.

Wolframate werden in stark saurer Lösung durch Zinnchlorür zu blauem niederen Wolframoxyd reduziert, welches im Gegensatz zu dem unter gleichen Bedingungen entstehenden „Molybdänblau“ schwer löslich und gegen überschüssiges Zinnchlorür beständig ist.

Ausführung. Auf einer Tüpfelplatte wird 1 Tropfen der Probelösung mit 3—5 Tropfen Zinnchlorür versetzt. Bei Anwesenheit von Wolfram entsteht sofort oder nach einigem Stehen ein blauer Niederschlag bzw. eine ebensolche Färbung.

Erfassungsgrenze: 5 γ Wolfram.
Grenzkonzentration: 1:10000.
Reagenzien: 25proz. Lösung von Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure.

Der Nachweis von Wolfram neben Molybdän kann als Tüpfelreaktion auch folgendermaßen ausgeführt werden[1].

Ausführung. Auf Filtrierpapier wird 1 Tropfen Salzsäure und in die Mitte des feuchten Fleckes 1 Tropfen der zu untersuchenden Lösung gebracht. Bei Gegenwart von Wolfram entsteht an der Befeuchtungsstelle ein hellgelber Fleck von Wolframtrioxyd. Wird nun mit Kaliumrhodanid und Zinnchlorür angetüpfelt (vgl. S. 175), so färbt sich der gelbe Fleck blau unter Bildung niederer Wolframoxyde. Molybdän gibt unter den Versuchsbedingungen einen roten Fleck (von $K_3[Mo(CNS)_6]$), welcher auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure verschwindet und den Wolframnachweis nicht beeinträchtigt.

Erfassungsgrenze: 4 γ Wolfram.
Grenzkonzentration: 1:12500.
Reagenzien: Dieselben wie beim Molybdännachweis S. 175.

Geglühtes Wolframtrioxyd läßt sich durch Natriumsuperoxyd in Lösung bringen und wie oben nachweisen, desgleichen Wolfram in Mineralien nach Aufschluß mit der 5fachen Menge Natriumkaliumcarbonat.

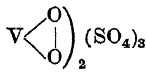
Phosphorsäure sowie organische Oxysäuren, z. B. Wein- und Citronensäure, die mit Wolframsäure komplexe Verbindungen liefern, verhindern die Abscheidung von Wolframtrioxyd durch Mineralsäuren; auch andere organische Säuren verhindern die Reaktion bis zu einem gewissen Grade.

[1]) N. A. Tananaeff und G. A. Pantschenko, Chem. Ztrblt. 1930 I 412.

Vanadin.

1. Nachweis mit Wasserstoffperoxyd[1]).

Eine schwefelsaure Vanadatlösung wird auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd rotbraun bis blutrot, bei größerer Verdünnung bräunlich-rosenrot gefärbt; überschüssiges Wasserstoffsuperoxyd bewirkt teilweise Entfärbung. Nach J. Meyer und A. Pawleta[2]) rührt die von Wasserstoffsuperoxyd erzeugte Färbung von Peroxovanadansalz,



her, das durch überschüssiges Wasserstoffsuperoxyd gemäß

$$(VO_2)_2(SO_4)_3 + 6H_2O \underset{H_2SO_4}{\overset{H_2O_2}{\rightleftharpoons}} 2(VO_2)(OH)_3 + 3H_2SO_4$$

in die gelbe Orthoperoxovanadinsäure übergeführt werden kann, weshalb beim Nachweis von Vanadin ein Überschuß von Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure zu vermeiden ist.

Der störende Einfluß durch die Eigenfarbe von Eisen(III)salzen kann durch Zusatz von Phosphorsäure (Bildung von farbloser Eisenphosphorsäure) aufgehoben werden. Titansalze, die unter den Versuchsbedingungen gelbes Metatitansäure-peroxydhydrat (vgl. S. 226) bilden, können durch Zusatz von Alkalifluoriden in komplexes Titanfluorid übergeführt werden.

Cersalze, Molybdate, Chromate, Jodide und Bromide, sowie größere Mengen farbiger Metallsalze beeinträchtigen den Vanadinnachweis mit Wasserstoffsuperoxyd.

Ausführung. 1 Tropfen der zu prüfenden Lösung wird mit einem Tropfen Schwefelsäure auf einer Tüpfelplatte oder in einem Mikroporzellantiegel verrührt und nach einigen Minuten Wartezeit mit einem Tropfen 1proz. Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt; gegebenenfalls ist noch 1 Tropfen Wasserstoffsuperoxyd zuzugeben. Je nach der Vanadinmenge entsteht eine rote bis rosenrote Färbung.

Erfassungsgrenze: 2,5 γ Vanadin.
Grenzkonzentration: 1:20000.
Reagenzien: 1. 15—20proz. Schwefelsäure.
2. 1proz. Wasserstoffsuperoxyd.

---

[1]) G. Werther, J. pr. Ch. 83, 195. 1861.
[2]) Z. anal. Ch. 69, 15. 1926.

2. Nachweis mit salzsaurem Anilin[1]).

Verbindungen des fünfwertigen Vanadins werden in salpetersaurer Lösung durch Anilinchlorhydrat zu Vanadintetrachlorid reduziert unter gleichzeitiger Oxydation des Anilins zum sogenannten „Anilinschwarz"; bei dieser Oxydation fungiert das Vanadin nicht nur als Oxydationsmittel, sondern auch als katalytisch wirksamer Sauerstoffüberträger. Das Anilinschwarz ist ein Gemenge verschiedener mehrkerniger Oxydationsprodukte des Anilins[2]).

Soll Vanadin durch Anilin nachgewiesen werden, so dürfen andere Oxydationsmittel, welche mit Anilin in saurer Lösung Anilinschwarz bilden, nicht zugegen sein. Chromate, Chlorate, Hypochlorite oder Permanganate sind deshalb erforderlichenfalls vorher durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure zu reduzieren.

Um Vanadin in Legierungen, Stahlsorten oder Mineralien nachzuweisen, wird eine Probe in Königswasser gelöst, durch mehrmaliges Abdampfen mit konzentrierter Salpetersäure die Salzsäure vertrieben und mit der salpetersauren Lösung die Tüpfelreaktion ausgeführt.

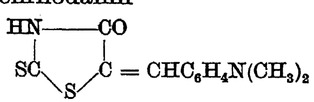
Ausführung. Auf Filtrierpapier wird 1 Tropfen einer Anilinlösung in konzentrierter Salzsäure und dann 1 Tropfen der zu untersuchenden, vorher mit konzentrierter Salpetersäure angesäuerten Lösung aufgetragen. Bei Gegenwart von Vanadin entsteht je nach dessen Menge ein schwarzer oder blaugrüner Fleck oder Ring.

Erfassungsgrenze: 3 γ Vanadin.
Grenzkonzentration: 1:16600.
Reagenzien: Lösung von Anilinchlorhydrat in konzentrierter Salzsäure.

Gold.

1. Nachweis mit Dimethylaminobenzylidenrhodanin[3]).

Goldsalze liefern in neutraler und schwach saurer Lösung mit p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin



einen rotvioletten Niederschlag.

---

1) N. A. Tananaeff und G. A. Patschenko, Chem. Ztrblt. 1930 I 412.

2) Vgl. hierzu P. Karrer, Lehrb. der organ. Chemie Leipzig 1929, S. 570.

3) H. Holzer, Mikrochemie, 8, 275. 1930; Vgl. hierzu auch F. Feigl, P. Krumholz und E. Rajmann Mikrochemie 8, 1930 (im Druck).

Silber-, Quecksilber- und Palladiumsalze müssen abwesend sein, da dieselben sich mit Rhodanin gleichfalls unter Bildung farbiger Reaktionsprodukte umsetzen (vgl. S. 126, 132, 185).

Ausführung. Auf Rhodaninpapier wird 1 Tropfen der neutralen oder schwach sauren Probelösung gebracht. Bei Anwesenheit von Gold entsteht ein violetter Fleck oder Ring.

Erfassungsgrenze: 0,1 γ Gold.

Grenzkonzentration: 1:500000.

Reagenzien: Tüpfelpapier (Schleicher & Schüll Nr. 601) wird mit einer gesättigten alkoholischen Lösung von p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin imprägniert und getrocknet. Darstellung des Reagens vgl. S. 127.

2. Nachweis mit Benzidin[1]).

Gold(III)salze oxydieren die organische Base Benzidin in essigsaurer Lösung zu einem blauen chinoniminartigen Farbstoff (vgl. S. 211), dem sog. Benzidinblau.

Ausführung. Auf Filtrierpapier werden je 1 Tropfen der Probelösung und essigsaures Benzidin gebracht. Eine Blaufärbung zeigt Gold an.

Erfassungsgrenze: 0,02 γ Gold in 0,001 cm^3.

Grenzkonzentration: 1:50000.

Reagenzien: 0,5proz. Lösung von Benzidin in 10proz. Essigsäure.

c) Platinmetalle.

Katalytischer Nachweis von Platinmetallen[2]).

Die Platinmetalle Iridium, Palladium, Platin und Rhodium vermögen an ihrer Oberfläche durch Adsorption Gase zu verdichten; sofern diese Gase sich mit dem Sauerstoff der Luft umsetzen, wird die dabei freiwerdende Wärme vom Metall aufgenommen, das dadurch zum Glühen gebracht wird und brennbare Gase zum Entzünden bringen kann. Besonders wirksam sind feinverteilte Platinmetalle durch ihre große freie Oberfläche. Bringt man demnach 1 Tropfen der Lösung eines Platinmetalles auf einen Streifen Asbestpapier, glüht die befeuchtete Stelle kräftig aus und hält dann das erkaltete Papier in einen Gasstrom (Leuchtgas oder Wasserstoff), so beginnt die Metall enthaltende Stelle zu glühen,

1) N. A. Tananaeff und K. A. Dolgow, Chem. Ztrblt. 1930 I 2130.

2) Th. Fresenius, Qualit. Analyse, 17. Aufl. 1919, S. 291.

und bei hinlänglicher Menge an fein verteiltem Metall entzündet sich das Gas.

Zur Durchführung des Nachweises von Platinmetallen empfiehlt sich das nachstehende Verfahren[1]):

Ein Streifen Asbestpapier (2×6 cm) von etwa 0,5 mm Dicke wird an einem Ende gut angefeuchtet und mittels eines dicken, abgerundeten Glasstabes eine flache Vorwölbung angebracht; man legt zu diesem Zwecke den Streifen am vorteilhaftesten auf einen Kork, in dem man eine geeignete Vertiefung angebracht hat. Hierauf wird die Mitte (tiefste Stelle) der Einbuchtung des Asbestpapieres mittels eines spitz ausgezogenen Glasstabes zu einer kleinen Spitze ausgezogen; sollte hierbei der Asbeststreifen an der Spitze etwas einreißen oder rund durchbohrt werden, so schadet das nichts.

Nun glüht man den Asbeststreifen in einer gut entleuchteten Bunsenflamme kräftig aus, bringt 1 Tropfen der zu prüfenden Lösung gerade auf die Spitze, glüht wieder und hält die Auswölbung mit der offenen Seite nach unten über ausströmenden Wasserstoff. Bewegt man den Streifen über der Mündung des Wasserstoffrohres ein wenig auf und ab, so findet man leicht die Höhenlage, bei der das Glühen, welches die Anwesenheit von Platinmetallen anzeigt, am stärksten wird.

Der Wasserstoff wird in einem KIPPschen Apparat aus reinstem Zink und reinster Salzsäure entwickelt und nur durch ein Rohr mit feinkörnigem Natronkalk geleitet. Er wird aus einer aufwärts gerichteten Glasröhre ausströmen gelassen, die man zu einer so engen Kapillare hat zusammenfallen lassen, daß der Wasserstoff angezündet, nur ein etwa 5—10 mm hohes Flämmchen gibt.

Die Stärke des Glühens hängt vor allem von der Konzentration der angewendeten Lösung und nur sehr wenig von der Größe des aufgebrachten Tropfens ab. Eine große Flüssigkeitsmenge verteilt sich auf eine große Fläche, und nach dem Ausglühen und Anblasen mit Wasserstoff gerät eine große Fläche des Asbeststreifens zum Glühen; ein ganz kleines Tröpfchen der gleichen Lösung gerade an den höchsten Punkt der Spitze gebracht, gibt dort eine fast punktförmige, aber durch den Kontrast gegen die Umgebung sehr deutlich erkennbare Glüherscheinung.

[1]) F. L. HAHN, Mikrochemie 8, 77. 1930.

Bei Verwendung eines Mikrotröpfchens (1 mm^3) einer Platinchloridlösung sind folgende Erscheinungen zu beobachten:

Konzentration der Lösung an Platin (mg).	
10^{-3}	der Wasserstoff entzündet sich.
10^{-4}	der Tüpfelfleck glüht sehr hell.
$8 \cdot 10^{-5}$	der Tüpfelfleck glüht sehr hell.
$6 \cdot 10^{-5}$	der Tüpfelfleck glüht deutlich.
$4 \cdot 10^{-5}$	der Tüpfelfleck glüht schwach, aber immer.
$2 \cdot 10^{-5}$	der Tüpfelfleck glüht sehr schwach, manchmal gar nicht.
$1 \cdot 10^{-5}$	der Tüpfelfleck glüht nicht mehr.

Es gelten demnach für den Nachweis von Platin folgende Daten:
Erfassungsgrenze: 0,04 γ Platin.
Grenzkonzentration: 1:250000.

Von Palladium lassen sich mittels der Katalysenreaktion noch 0,01 γ Metall erfassen.

Der vorstehend beschriebene Nachweis von Platinmetallen ist gegen Fremdstoffe auffällig unempfindlich. Eisen-, Uran-, Kupfer-, Molybdän-, Nickel- und Kobaltsalze beeinträchtigen den Platinnachweis selbst dann nicht, wenn sie im 1000fachen Überschuß zugegen sind.

Arsen vergiftet die Katalyse, doch lassen sich immerhin noch 0,07 γ Platin neben der 50fachen Menge Arsen (als Arsenik) nachweisen.

Palladium.

1. Nachweis mit Stannochlorid neben Gold und Platin[1]).

Palladiumsalze werden durch Stannochlorid in saurer Lösung zu metallischem Palladium reduziert; analog verhalten sich Gold und Platinsalze. Um durch eine Tüpfelreaktion Palladium neben diesen beiden Metallen nachzuweisen, kann von der Tatsache Gebrauch gemacht werden, daß Palladiumsalze durch Mercuricyanid als unlösliches gelbes Palladocyanid gefällt werden, während Gold und Platinsalze unverändert bleiben.

Ausführung. Auf Filtrierpapier werden je 1 Tropfen Mercuricyanidlösung und der Probelösung, und hierauf ein zweiter Tropfen Mercuricyanid aufgebracht. Das Palladium wird in der Mitte des Fleckes als Palladocyanid ausgefällt, während Gold und Platin nach außen

[1]) N. A. TANANAEFF und K. A. DOLGOW, Chem. Ztrblt. 1930 I 2130.

wandern und zweckmäßig durch Aufbringen einiger Tropfen Wasser völlig herausgespült werden. Wird nun mit Stannochlorid angetüpfelt, so entsteht bei Anwesenheit von Palladium in der Mitte des Tüpfelfleckes eine dunkelorange bis goldgelbe Färbung, da auch $Pd(CN)_2$ sich mit $SnCl_2$ umsetzt.

Erfassungsgrenze: 0,04 γ Palladium (in 0,002 cm^3).
Grenzkonzentration: 1:50000.
Reagenzien: 1. Gesättigte Mercuricyanidlösung.
2. Stannochloridlösung.

2. Nachweis durch Katalyse der Reduktion von Molybdaten durch Kohlenmonoxyd[1]).

Kohlenmonoxyd und Wasserstoff reduzieren saure Molybdat- und Phosphormolybdatlösungen nur außerordentlich langsam. Bei Gegenwart von metallischem Platin und Palladium erfolgt jedoch (insbesondere bei Phosphormolybdänsäure) nach kurzer Zeit Reduktion[2]) zu einem niederen Molybdänoxyd, dem sog. „Molybdänblau"; metallisches Platin und Palladium wirken demnach als Katalysatoren. Im Gegensatz zu Wasserstoff vermag nur Kohlenoxyd saure Palladolösungen zu metallischem Palladium zu reduzieren, und dieses besitzt offenbar infolge seiner feinen Verteilung eine besonders große katalytische Wirksamkeit auf die Reduktion von Phosphormolybdänsäure durch Kohlenmonoxyd. Wahrscheinlich beruht die Beschleunigung der Reduktion durch fein verteiltes Palladium darauf, daß dieses Kohlenmonoxydmoleküle adsorbiert und damit nicht nur eine Verdichtung dieses Gases, sondern zugleich auch eine solche Änderung der Bindeverhältnisse im Kohlenmonoxydmolekül bewirkt, daß dieses reaktionsfähiger wird.

Da schon geringe Mengen von metallischen Palladium genügen, um die Oxydation Kohlenmonoxyds merklich zu beschleunigen, so ermöglicht die Reduktion von Phosphormolybdänsäure durch aktiviertes Kohlenmonoxyd einen sehr empfindlichen und zugleich spezifischen Nachweis von Palladium.

Ausführung. In einem Spitzröhrchen werden 2 Tropfen der schwach sauren Probelösung mit einem Tropfen Phosphormolybdänsäure vermengt, schwach erwärmt und durch eine Kapillare ein rascher Strom von Kohlenmonoxyd durchgeleitet. Je nach der Palladiummenge

[1]) F. Feigl und P. Krumholz, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 1917. 1930.
[2]) C. Zenghelis, Z. anal. Ch. 49, 729. 1910.

entsteht sofort oder nach 1—2 Minuten eine mehr oder weniger intensive Blaufärbung. Bei ganz geringen Palladiummengen empfiehlt es sich, einen Blindversuch mit reiner Phosphormolybdänsäure anzustellen, um die erhaltenen Färbungen zu vergleichen.

Erfassungsgrenze: 0,025 γ Palladium.
Grenzkonzentration: 1:4000000.
Reagenzien: 10proz. Phosphormolybdänsäurelösung (Darstellung vgl. S. 168). Das zur Reduktion erforderliche Kohlenmonoxyd wird zweckmäßig durch Eintropfen von konzentrierter Ameisensäure in konzentrierte Schwefelsäure bei ca. 100° hergestellt.

Größere Mengen von Ruthenium und Osmium behindern infolge ihrer intensiven Eigenfärbung den Nachweis geringer Palladiummengen. In diesem Falle empfiehlt es sich, nach Einleiten des Kohlenmonoxyds mit einigen Tropfen Amylalkohol auszuschütteln, in welchem das Molybdänblau löslich ist.

Es lassen sich auf diese Weise noch 0,12 γ Palladium neben der 1000fachen Menge Osmium erkennen.

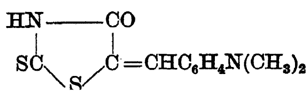
Eisen (III)-, Quecksilber- und Goldsalze setzen die Empfindlichkeit des Palladiumnachweises herab. Andere Metallsalze beeinträchtigen, sofern ihr Gehalt 0,25—1 % nicht übersteigt, den Nachweis nicht oder nur unwesentlich.

Sollen Platinsalze auf einen Palladiumgehalt geprüft werden, so soll die Versuchslösung nicht mehr als 0,1 % Platin enthalten, weil größere Platinmengen die Empfindlichkeit des Palladiumnachweises herabsetzen.

Arsenite und Arsenate beeinträchtigen den Nachweis bei einer Konzentration, die größer als 0,05 % ist; erstere wirken bereits für sich reduzierend, letztere beschleunigen die Einwirkung von Kohlenmonoxyd auf Phosphormolybdänsäure auch bei Abwesenheit von Palladium.

3. Nachweis mit Dimethylaminobenzylidenrhodanin[1]).

Palladiumsalze liefern in neutraler oder schwach saurer Lösung mit p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin



1) F. Feigl, P. Krumholz und E. Rajmann, Mikrochemie 8, 1930 (im Druck). Vgl. auch H. Holzer, Mikrochemie 8, 279, 1930.

einen rotvioletten Niederschlag, der vermutlich von einem Palladiumchloridadditionsprodukt der organischen Verbindung herrührt[1]).

Unter den gleichen Bedingungen bilden noch Gold-, Platin-, Silber- und Quecksilbersalze unlösliche farbige Niederschläge. Auf die Anwesenheit der genannten Metalle ist demnach Rücksicht zu nehmen.

Ausführung. Auf Filtrierpapier, das mit einer gesättigten alkoholischen oder acetonigen Lösung von p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin imprägniert ist, wird 1 Tropfen der neutralen oder sauren Probelösung gebracht; je nach der Palladiummenge entsteht ein rotvioletter, in saurer Lösung blauvioletter Fleck oder Ring.

Erfassungsgrenze: 0,004 γ Palladium
Grenzkonzentration: 1:12500000 } in neutraler Lösung.

Erfassungsgrenze: 0,0066 γ Palladium
Grenzkonzentration: 1:8000000 } in saurer Lösung.

Reagenzien: p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin. (Herstellung vgl. S. 127.)

Nachweis neben anderen Platinmetallen.

Von anderen Platinmetallen reagieren noch Iridium- und Platinsalze in saurer Lösung, doch kann Palladium auch neben diesen Metallen erkannt werden. Platinsalze setzen sich mit p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin nur langsam unter Bildung eines violetten Niederschlages um. Enthält eine Platinsalzlösung Palladium, so sieht man bei der Durchführung einer Tüpfelreaktion folgendes Bild: Beim Aufbringen eines Tropfens der Probelösung auf das mit dem Reagens imprägnierte orangegelbe Papier entsteht im Zentru mdes Tüpfelfleckes sofort ein violetter Kreis bzw. Ring, der von einem feuchten konzentrischen Kreis umgeben ist. Die farbige innere Zone rührt von Palladium her. Erst nach 1 bis 2 Minuten wird auch die äußere Zone durch Bildung der Platinverbindung rot bis rotviolett. 1 Tropfen einer Lösung von Platinchlorid (1:1000) zeigt eine eben noch sichtbare Palladiumreaktion; eine Platinchloridlösung (1:2000), die in bezug auf zugefügtem Palladium 1:2000000 verdünnt ist, läßt bei Anstellung einer Tüpfelreaktion das Palladium noch deutlich erkennen, was einer Erfassungsgrenze von 0,025 γ Palladium neben der 1000fachen Platinmenge entspricht.

Iridiumsalze verhalten sich bis zu einer Verdünnung 1:20000 wie Palladiumsalze; im Hinblick auf die mit p-Dimethylaminobenzyliden-

[1]) Nach Versuchen von Herrn E. RAJMANN.

rhodanin sonst zu erreichenden kleinen Erfasungsgrenzen ist es deshalb nicht ausgeschlossen, daß die Umsetzung von Iridiumsalzen mit dem organischen Reagens von einem Goldgehalt der Iridiumsalze herrührt.

1 Tropfen einer 1:20000 verdünnten Iridiumchloridlösung mit einem Gehalt von 0,012 γ Palladium (Iridium:Palladium = 1:200) zeigt noch eine deutliche Violettfärbung, während die reine Iridiumlösung kaum merkbar reagiert.

Osmium- und Rutheniumsalze stören nur durch ihre Eigenfärbung. Für den Nachweis von Palladium neben Osmium, Iridium und Rhodiumsalze gelten nachstehende Daten:

Erfassungsgrenze: 0,025 γ Palladium neben der 400fachen Menge Osmium
Grenzkonzentration: 1:2000000 bzw. 200fachen Menge Ruthenium.
Erfassungsgrenze: 0,012 γ Palladium neben der 2000fachen Menge Rhodium.
Grenzkonzentration: 1:4000000

Nachweis neben Silber.

Soll Palladium neben Silber, das unter den gleichen Bedingungen einen violetten Niederschlag liefert (vgl. S. 125), nachgewiesen werden, so ist lediglich die Überführung des Silbers in eine Verbindungsform erforderlich, deren Dissoziation in Silberionen nicht ausreicht, um das Löslichkeitsprodukt des Silberbenzylidenrhodanins zu überschreiten. Hierzu ist die lösliche Komplexverbindung $K[AgBr_2]$ geeignet.

Ausführung. a) 1 Tropfen der neutralen oder schwach sauren Probelösung wird auf lufttrockenes, mit dem Reagens imprägniertes Filtrierpapier gebracht; nach Aufsaugen des Tropfens wird der gebildete violette Fleck mit einem Tropfen einer gesättigten Kaliumbromidlösung angetüpfelt. Bei Anwesenheit von Palladium bleibt die Mitte des violetten Tüpfelfleckes unverändert.

Erfassungsgrenze: 0,05 γ Palladium } neben der 1000fachen Menge
Grenzkonzentration: 1:1000000 } Silber.

b) 1 Tropfen der Probelösung wird in einem Mikrotiegel mit so viel festem Kaliumbromid unter Erwärmung versetzt, bis klare Lösung erfolgt ist; hierauf wird der Tiegelinhalt auf das Reagenspapier gebracht und nach $^1/_2$ Minute der erstarrte Kristallbrei von KBr durch Aufbringen von einigen Tropfen Wasser weggelöst. Ein lichtvioletter Fleck mit einem scharf violetten Rand zeigt dann die Anwesenheit von Palladium an.

Erfassungsgrenze: 0,5 γ Palladium } neben der 10000fachen Menge
Grenzkonzentration: 1:100000. } Silber.

Nachweis neben Gold.

Um eine Störung des Palladiumnachweises durch gleichzeitig anwesende Goldsalze hintanzuhalten, kann von dem Umstand Gebrauch gemacht werden, daß neutrale Lösungen von Goldsalzen durch Erwärmung mit Kaliumnitrit zu elementarem Gold reduziert werden, während Palladiumsalze unter den gleichen Bedingungen nur sehr wenig verändert werden.

Ausführung. In einem EMICHschen Spitzröhrchen wird 1 Tropfen der sauren Probelösung mit einem geringen Überschuß von gefälltem Calciumcarbonat versetzt, 1 Tropfen einer Kaliumnitritlösung hinzugefügt, einige Male aufgekocht und zentrifugiert. Bringt man dann mittels einer Kapillare 1 Tropfen der Lösung auf ein mit dem Reagens imprägniertes Tüpfelpapier, so zeigt eine über das Gebiet des ursprünglichen Tropfens hinausragende Violettfärbung die Anwesenheit von Palladium an[1]).

Erfassungsgrenze: 0,1 γ Palladium
Grenzkonzentration: 1:500000 } neben der 5000fachen Menge Gold.

Liegen verdünnte Goldlösungen vor, oder ist der Palladiumgehalt größer, so kann man von Zentrifugieren absehen, Neutralisation und Reduktion in einem Mikrotiegel vornehmen und hierauf einen Teil des Tiegelinhaltes auf das Reagenspapier bringen. Das Gebiet des aufgebrachten Tropfens ist dann von abgeschiedenem Gold und Calciumcarbonat bedeckt und eine darüber hinausragende violette Umrandung mit unscharfem Rande zeigt Palladium an.

Erfassungsgrenze: 0,5 γ Palladium
Grenzkonzentration: 1:100000 } neben der 1000fachen Menge Gold.

Osmium und Ruthenium.

Nachweis durch Aktivierung von Chloratlösungen[2]).

Alkalichloratlösungen besitzen in neutraler oder schwach saurer Lösung nur ein geringes Oxydationsvermögen. Nach K. A. HOFMANN[3]) werden Alkalichloratlösungen durch Zusatz von Osmiumtetroxyd und Ruthe-

[1]) Stärkere Goldlösungen zeigen nach dieser Behandlung eine geringe Violettfärbung, die sich aber stets auf das Gebiet des aufgebrachten Tropfens beschränkt.

[2]) Nach Versuchen von Herrn S. PICKHOLZ.

[3]) K. A. HOFMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 3329. 1912; K. A. HOFMANN, O. EHRHART und O. SCHNEIDER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 1657. 1913.

niumhydroxyd derart aktiviert, daß sie unter Reduktion zu Chlorid ihren Sauerstoff schnell an anorganische und organische Verbindungen abgeben; beispielsweise kann aus Kaliumjodid in schwach saurer Lösung Jod frei gemacht werden, wenn nur Spuren Osmiumtetroxyd zugegen sind[1]. Die Wirkung von Osmiumtetroxyd beruht auf der Bildung einer Komplexverbindung zwischen Chlorat und Osmiumtetroxyd (vgl. S. 52); nebenher geht noch die Einwirkung von Osmiumtetroxyd auf Kaliumjodidlösung, die aber nur bei größeren Osmiumtetroxydmengen von Belang ist.

Der Nachweis von kleinen Mengen Osmium und Ruthenium, der bei Abwesenheit anderer oxydierender Verbindungen sowie farbiger Ionen eindeutig ist, kann in Form einer Tüpfelreaktion folgendermaßen ausgeführt werden:

Ausführung. In die Vertiefung einer Tüpfelplatte wird 1 Tropfen einer Kaliumchlorat-Kaliumjodid-Lösung gebracht, mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäurelösung angesäuert, 1 Tropfen einer Stärkelösung und 1 Tropfen der neutralen Probelösung hinzugefügt. Je nach der Osmium- und Rutheniummenge entsteht mehr oder weniger schnell eine Blaufärbung durch Bildung von Jodstärke. Bei kleinen Osmiumtetroxydmengen empfiehlt sich die Anstellung einer Blindprobe.

Erfassungsgrenze: 0,005 γ Osmiumtetroxyd.
Grenzkonzentration: 1:10000000.

Bei mehrstündigem Stehen kann unter Vergleich mit einem Blindversuch noch Osmiumtetroxyd in einer Verdünnung 1:50000000 erkannt werden.

Reagenzien: 1. Lösung von je 1 g Kaliumchlorat und Kaliumjodid in 100 cm³ Wasser.
2. Verdünnte Schwefelsäure (1:1000).
3. Stärkelösung.

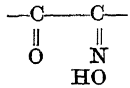
[1] Für stark saure Alkalichloratlösungen kennt man verschiedene Katalysatoren z. B. Vanadinsäure. Vgl. R. LUTHER, Z. Elektroch. 13, 437. 1907.

B. Metalle der Ammonsulfidgruppe.

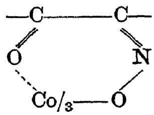
Kobalt.

1. Nachweis mit Nitrosonaphthol[1]).

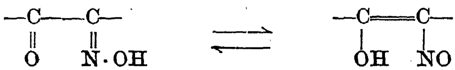
Aromatische α-Isonitrosoketon-Verbindungen, welche die Atomgruppe



enthalten, liefern mit Kobaltsalzen Niederschläge der entsprechenden innerkomplexen Verbindungen



des dreiwertigen Kobalts. Die Kobaltsalze der Isonitrosoverbindungen der beiden isomeren Naphthole des α-Nitroso-β-naphthols und des β-Nitroso-α-naphthols sind, einmal hergestellt, in Mineralsäuren unlöslich, entstehen aber nur in schwach sauren, neutralen oder ammoniakalischen Lösungen. Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, daß die Isonitrosoketone als tautomere Verbindungen in zwei miteinander in einem Gleichgewicht stehenden Formen

(1)  (2)

vorliegen, von denen lediglich die Form (1) zur Salzbildung mit Kobalt befähigt ist. In stark saurer Lösung liegt nun das Gleichgewicht weitgehend auf der Seite der Form (2) und es ist daher die Bildung eines Kobaltsalzes nicht möglich oder nur unvollständig. Das einmal gebildete Salz ist als innerkomplexe Verbindung in Säuren unlöslich.

Da die Farbe der Kobaltsalze und die der beiden freien Nitrosonaphthole eine verschiedene ist, eignet sich diese Salzbildung zu einem empfindlichen Tüpfelnachweis des Kobalts.

Ferri-, Uranyl-, Kupfer- und Palladiumsalze liefern mit Nitrosonaphthol gleichfalls unlösliche und farbige Verbindungen. Unter geeigneten Versuchsbedingungen gelingt aber der Nachweis des Kobalts auch neben viel Eisen, Uran und Kupfer.

---

[1]) F. Feigl und R. Stern, Z. anal. Ch. 60. 31, 1921. M. Ilinsky, Ber. Dtsch. chem. Ges. 17, 2592. 1884; Ch. Ztg. 19, 1421. 1895.

Ausführung. Auf Filtrierpapier werden nacheinander je 1 Tropfen der neutralen oder schwach sauren Probelösung und Nitrosonaphthol aufgebracht. Ein brauner Fleck zeigt die Anwesenheit von Kobalt an.

Liegt eine stark saure Lösung vor, so empfiehlt es sich, nach Aufbringen eines Tropfens derselben auf Filtrierpapier zunächst zwecks Neutralisation der Säure über ein Schälchen mit Ammoniak zu halten, dann 1 Tropfen Nitrosonaphthol aufzubringen und zuletzt mit einem Tropfen Schwefelsäure anzutüpfeln.

Erfassungsgrenze: 0,05 γ Kobalt.
Grenzkonzentration: 1 : 1 000 000.
Reagenzien: 1. Nitrosonaphthollösung.
1 g α-Nitroso-β-naphthol wird in 50 cm^3 Eisessig gelöst und mit Wasser auf 100 cm^3 verdünnt.
2. 2n-Schwefelsäure.

Nach W. Böttger[1]) lassen sich noch 0,006 γ Kobalt in einem Tropfen von 0,01 cm^2 erkennen, wenn man statt einer essigsauren eine alkalische Reagenslösung nach F. W. Atack[2]) verwendet; dieselbe wird folgendermaßen hergestellt: 0,1 g α-Nitroso-β-naphthol werden in 20 cm^2 Wasser unter Zusatz von 1 cm^2 verdünnter Natronlauge unter Erwärmung gelöst, filtriert und das klare Filtrat auf 200 cm^2 verdünnt.

Bei der Verwendung von β-Nitroso-α-naphthol können noch kleinere Kobaltmengen nachgewiesen werden.

Nachweis von Kobalt neben Eisen.

Ferrisalze bilden mit Nitrosonaphthol braune Verbindungen, wodurch der Nachweis von gleichzeitig anwesendem Kobalt gestört wird. Zwar ist das Eisennitrosonaphthol in Säuren löslich, eine Auflösung dieser Verbindung, wenn sie in den Poren des Filtrierpapieres niedergeschlagen ist, wird aber sehr verzögert und dies kann dann zu Irrtümern Anlaß geben. Es empfiehlt sich daher bei Anwesenheit von Eisen, dieses zusammen mit Kobalt auf dem Filtrierpapier zunächst als $FePO_4$ und $Co_3(PO_4)_2$ niederzuschlagen und erst dann mit Nitrosonaphthol anzutüpfeln; das gebildete, gelblichweiße Eisenphosphat setzt sich mit Nitrosonaphthol nicht um, während Kobaltphosphat prompt reagiert.

Erfassungsgrenze: 0,21 γ Kobalt }
Grenzkonzentration: 1 : 240 000 } neben der 1850fachen Eisenmenge.

[1]) Mikrochemie, Emich-Festschrift, 1930, 28.
[2]) J. Soc. Chem. Ind. **34**, 641, 1915; Chem. Ztrblt. **1915** II 491.

Erfassungsgrenze: 0,84 γ Kobalt } neben der 2100fachen Eisenmenge.
Grenzkonzentration: 1:59500 }

Reagenzien: Gesättigte Ammonphosphatlösung.

Beim Vorliegen einer sauren Probelösung empfiehlt sich folgendes Verfahren[1]):

Ausführung. Auf einer Tüpfelplatte wird 1 Tropfen der sauren Probelösung mit einem Tropfen Nitrosonaphthol und einigen Tropfen Natriumphosphat versetzt. Bei Anwesenheit von Kobalt entsteht eine Braunfärbung, welche bei kleinen Mengen mit einem Blindversuch verglichen wird.

Erfassungsgrenze: 0,5 γ Kobalt } neben der 1000fachen Menge Eisen.
Grenzkonzentration: 1:100000 }

Reagenzien: 1. 1proz. Lösung von α-Nitroso-β-naphthol in Aceton.
2. 10proz. Lösung von Natriumphosphat.

Nachweis von Kobalt neben Uran.

Uranylsalze reagieren mit α-Nitroso-β-naphthol unter Bildung eines eigelben Niederschlages. Es muß daher bloß dann auf die Anwesenheit von Uran Rücksicht genommen werden, wenn es sich um den Nachweis sehr kleiner Kobaltmengen handelt. Uran läßt sich jedoch ebenso wie Eisen durch Ammonphosphat als nicht anfärbbare Verbindung fixieren. Der Nachweis von Kobalt neben Uranylsalzen ist dann in gleicher Weise durchzuführen wie der neben Eisen.

Erfassungsgrenze: 0,25 γ Kobalt } neben der 1000fachen Menge Uran.
Grenzkonzentration: 1:200000. }

Nachweis von Kobalt neben Kupfer[1]).

Kupfer(II)salze verhalten sich α-Nitroso-β-naphthol gegenüber wie Kobaltsalze und behindern deshalb deren eindeutigen Nachweis. Die Erkennung von Kobalt ist aber auch neben viel Kupfer möglich, wenn durch Zusatz von Kaliumjodid das Kupfer in Cuprojodid übergeführt wird, da dieses mit Nitrosonaphthol nicht mehr reagiert. Das gemäß

$$2Cu^{\cdot\cdot} + 4J' = Cu_2J_2 + 2J_2$$

entstehende freie Jod kann durch Zusatz von Natriumsulfit entfernt werden; das weiße, unlösliche Cuprojodid beeinträchtigt die Erkennung von Kobaltnitrosonaphthol nicht.

[1]) Nach Versuchen von Herrn P. KRUMHOLZ.

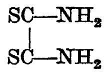
Ausführung. Auf der Tüpfelplatte wird 1 Tropfen der sauren Probelösung mit je einem Tropfen 2n-Salzsäure und Jodkali und etwas festem Natriumsulfit verrührt und hierauf 1 Tropfen Nitrosonaphthol und einige Tropfen Natriumacetat zugefügt. Bei Anwesenheit von Kobalt entsteht eine mehr oder minder intensive Braunfärbung.

Erfassungsgrenze: 0,2 γ Kobalt } neben der 2500fachen Menge Kupfer.
Grenzkonzentration: 1:250000 }

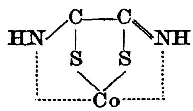
Reagenzien:
1. 10proz. Kaliumjodidlösung.
2. Festes Natriumsulfit.
3. 1proz. Lösung von Nitrosonaphthol in Aceton.
4. Gesättigte Natriumacetatlösung.
5. 2n-Salzsäure.

2. Nachweis mit Rubeanwasserstoffsäure[1]).

Bei Gegenwart von Ammoniak oder viel Natriumacetat wird Kobalt durch eine alkoholische Lösung von Rubeanwasserstoffsäure (Diamid der Dithiooxalsäure)



quantitativ in Form eines gelbbraunen, amorphen Salzes gefällt. Die gebildete Verbindung stellt ein Innerkomplexsalz



der Diimidoform des Rubeanwasserstoffes dar und ist, einmal erzeugt, in verdünnten Mineralsäuren unlöslich. (Über den Mechanismus der Salzbildung vgl. S. 199.)

Unter den gleichen Bedingungen wie Kobalt- reagieren auch Kupfer- und Nickelsalze unter Bildung schwarzer bzw. blauer Niederschläge.

Ausführung. 1 Tropfen der Probelösung wird auf Filtrierpapier gebracht, über Ammoniak geräuchert und dann mit einem Tropfen der Reagenslösung angetüpfelt; bei Anwesenheit von Kobalt entsteht je nach dessen Menge ein brauner Fleck bzw. Ring.

Gegenwart großer Mengen von Ammonsalzen setzt die Empfindlichkeit herab.

[1]) Pr. Rây und R. M. Ray, J. Soc. chem. Ind. 3, 118. 1926; Chem. Ztrblt. 1926 II 2158. Pr. Rây, Z. anal. Ch. 79, 94. 1929.

Erfassungsgrenze: 0,03 γ Kobalt.
Grenzkonzentration: 1:1660000.
Reagenzien: 1. Ammoniak.
2. 1 proz. alkalische Lösung von Rubeanwasserstoff. (Über die Darstellung von Rubeanwasserstoff vgl. S. 155.)

3. Nachweis mit Ammoniumrhodanid und Aceton[1]).

Kobaltsalze liefern mit Rhodaniden in saurer Lösung bei Gegenwart von Alkoholen, Aldehyden oder Ketonen intensiv blaue Färbungen, welche wahrscheinlich auf eine Solvatbildung von Kaliumkobaltorhodanids ($K_2[Co(CNS)_4]$) mit den betreffenden organischen Verbindungen zurückzuführen sein dürfte.

Nickelsalze stören nur in größeren Mengen infolge der Bildung einer schwach blauen Färbung.

Ferrisalze liefern mit Rhodanid bekanntlich das tiefrote Ferrirhodanid ($Fe(CNS)_3$), welches die Färbung des Kobaltrhodanids verdecken kann. Unter geeigneten Versuchsbedingungen (siehe unten) ist jedoch Kobalt auch neben größeren Mengen Eisen nachweisbar.

Kupfersalze, welche unter den Versuchsbedingungen mit Rhodanid eine rotbraune Färbung bzw. einen Niederschlag von Kupferrhodanid ($Cu(CNS)_2$) liefern, müssen zweckmäßig als Cuprorhodanid entfernt werden.

Ausführung. Auf einer Tüpfelplatte wird 1 Tropfen der Probelösung mit 5 Tropfen einer acetonischen Lösung von Ammoniumrhodanid versetzt. Je nach der Kobaltmenge entsteht eine grüne bis blaue Färbung.

Erfassungsgrenze: 0,5 γ Kobalt.
Grenzkonzentration: 1:100000.
Reagenzien: Gesättigte Lösung von Ammoniumrhodanid in Aceton.

Nickelsalze, die auf einen Kobaltgehalt zu prüfen sind, sollen nicht stärker als 0,2 proz. sein. Eine solche Lösung liefert mit acetonischem Rhodanid lediglich eine gelblich-grüne Färbung. Enthält sie aber nur 0,5 γ Kobalt im Tropfen (entspr. einem Verhältnis Co:Ni = 1:200), so entsteht auf Zusatz des Rhodanids eine deutlich blaugrüne Färbung.

---

[1]) J. M. Kolthoff, Mikrochemie 8, 176. 1930.

Nachweis von Kobalt neben Eisen[1]).

Ferrisalze werden durch Zusatz von Alkalifluoriden in ziemlich schwer lösliche, farblose komplexe Eisenfluorverbindungen von der allgemeinen Formel

$$\overset{I}{Me}_3[FeF_6]$$

übergeführt. Die Komplexbeständigkeit dieser Verbindungen ist so groß, daß eine wäßrige Lösung derselben nur sehr wenig Eisenionen enthält und daher auch mit Rhodaniden kein rotes Ferrirhodanid bildet.

Der Umstand, daß die Kobaltrhodanidreaktion durch Fluoride nicht verhindert wird, gestattet den Nachweis von Kobalt auch neben viel Eisen.

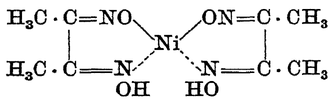
Ausführung. Auf einer Tüpfelplatte werden 1—2 Tropfen der schwach sauren Lösung mit einigen Milligramm Ammonfluorid und hierauf mit 5 Tropfen einer acetonigen Ammonrhodanidlösung versetzt. Auf diese Weise kann in 2 Tropfen einer Kobaltlösung (1:50000) noch 1 γ Kobalt neben der 1000fachen Eisenmenge an der entstehenden Blaufärbung erkannt werden.

Reagenzien: 1. Ammonfluorid (fest).
2. 10proz. Lösung von Ammonrhodanid in Aceton.

Nickel.

1. Nachweis mit Dimethylglyoxim[2]).

Das Dimethylglyoxim (Diacetyldioxim) $CH_3C(NOH)C(NOH)CH_3$ (sowie zahlreiche andere α-Dioxime von der allgemeinen Formel R—C(NOH)—C(NOH)—R) bildet mit Nickelsalzen in neutraler, essigsaurer oder ammoniakalischer Lösung ein intensiv rotes, unlösliches Salz, welches eine sog. Innerkomplexverbindung von der Konstitution



darstellt (vgl. auch S. 34).

Von anderen Metallen bilden noch das Palladium und Platin ein unlösliches gelbes, das zweiwertige Eisen ein lösliches rotes Innerkomplexsalz von gleicher Konstitution wie die Nickelverbindung.

---

1) J. M. Kolthoff, Mikrochemie 8, 176. 1930.

2) L. Tschugaeff, Ber. Dtsch. chem. Ges. 38, 2530. 1905. O. Brunck, Z. angew. Ch. 20, 834, 1844. 1907; 27, 315. 1914.

Bei Gegenwart größerer Mengen von Oxydationsmitteln (Wasserstoffsuperoxyd, Halogenen, Nitraten usw.) kann die Fällung von Nickeldimethylglyoxim verhindert werden (vgl. 2).

Kobaltsalze reagieren mit Dimethylglyoxim unter Bildung löslicher Komplexverbindungen des zwei- und dreiwertigen Kobalts; durch den damit einhergehenden Verbrauch von Dimethylglyoxim wird die Empfindlichkeit des Nachweises von Nickel neben viel Kobalt weitgehend herabgesetzt, weshalb in solchen Fällen ein besonderes Verfahren (vgl. S. 338) anzuwenden ist.

Soll Nickel mit Dimethylglyoxim in ammoniakalischer Lösung bei Gegenwart anderer durch Ammoniak fällbarer Metalle nachgewiesen werden, dann ist Maskierung der oxydischen Fällung durch Zusatz von Tartraten oder Citraten erforderlich. Es ist aber zu beachten, daß bei gleichzeitiger Anwesenheit von Eisen (III)- und Kobaltsalzen in ammoniakalischer, tartrathaltiger Lösung auf Zusatz von Dimethylglyoxim ein rotbrauner Niederschlag ausfällt[1]), obwohl Eisen (III)- oder Kobaltsalze für sich allein in ammoniakalischer, tartrathaltiger Lösung mit Dimethylglyoxim keine Fällung liefern. Auf diesen Umstand ist deshalb nötigenfalls Rücksicht zu nehmen (vgl. S. 198).

Ausführung. Auf Filtrierpapier oder auf einer Tüpfelplatte werden je 1 Tropfen der Probelösung und alkoholischer Dimethylglyoximlösung vereinigt, über Ammoniak gehalten bzw. 1 Tröpfchen verdünnten Ammoniaks zugesetzt. Die Bildung eines roten Fleckes oder Kreises bzw. eines ebensolchen Niederschlages oder einer gleichen Färbung zeigt Anwesenheit von Nickel an.

Erfassungsgrenze: 0,16 γ Nickel.
Grenzkonzentration: 1:300000.
Reagenzien: 1proz. Lösung von Dimethylglyoxim in Alkohol.

Weitaus empfindlicher ist der Nickelnachweis, wenn man 1 Tropfen der Probelösung auf Tüpfelpapier bringt, das vorher mit einer 1proz. alkoholischen Lösung von Dimethylglyoxim imprägniert und hernach getrocknet worden ist. Es lassen sich dann 0,015 γ Nickel (Grenzkonzentration 1:3330000) nachweisen[2]). (S. Farbtafel II, Fig. 13.)

---

[1]) I. G. Weeldenburg, Rec. Trav. chim. 43, 465. 1924; Chem. Ztrblt. 1924 II 513.
[2]) F. Feigl und H. J. Kapulitzas, Mikrochemie 8, 244. 1930.

Nachweis neben Eisen[1]).

Nickel läßt sich neben viel Eisen(III)salzen mit Dimethylglyoxim nachweisen, wenn folgendermaßen verfahren wird:

Ausführung. Auf eine Tüpfelplatte werden nacheinander je 1 Tropfen der Probelösung, einer gesättigten Natriumtartratlösung, dann 2 Tropfen einer gesättigten Natriumcarbonatlösung und 1 Tropfen alkoholisches Dimethylglyoxim gebracht. Der rote Nickeldimethylglyoximniederschlag steigt infolge der geringen Oberflächenspannung des Alkohols an den Rand der Flüssigkeit.

Erfassungsgrenze: 0,5 γ Nickel
Grenzkonzentration: 1:100000 } neben der 1000fachen Eisenmenge in 2n-salzsaurer Lösung.

Nachweis neben Kobalt (und Mangan).

Versucht man Nickel in ammoniakalischer Lösung neben Kobalt mittels Dimethylglyoxim durch eine Tüpfelreaktion nachzuweisen, so ist bereits die Erkennung von 2 γ Nickel neben der 50fachen Menge Kobalt schwierig und bei einem noch größeren Kobaltgehalt nicht mehr möglich, weil Dimethylglyoxim von Kobalt (vgl. S. 338) verbraucht wird und außerdem Nickeldimethylglyoxim von der entstehenden Kobaltdioximverbindung in Lösung gehalten wird.

Wird das Kobalt vor Zusatz des Dimethylglyoxims in die dreiwertige Form übergeführt, so läßt sich Nickel noch neben der 200fachen Kobaltmenge nachweisen, wenn man folgendermaßen vorgeht[2]):

Ausführung. Auf einer Tüpfelplatte wird 1 Tropfen der sauren Probelösung nacheinander mit je einem Tropfen 3proz. Wasserstoffperoxyd und gesättigter Natriumcarbonatlösung versetzt; bei großen Kobaltmengen entsteht ein grüner Niederschlag (der langsam dunkler wird, weil sich schließlich Kobaltioxyd bildet), bei geringen Kobaltmengen eine grüne Färbung. Wird nun 1 Tropfen einer 1proz. alkoholischen Dimethylglyoximlösung zugesetzt, so entsteht bei Anwesenheit von Nickel rotes Nickeldimethylglyoxim, das infolge der geringen Oberflächenspannung des Alkohols an den oberen Rand der Flüssigkeit wandert.

Erfassungsgrenze: 1,25 γ Nickel
Grenzkonzentration: 1:40000 } neben der 200fachen Menge Kobalt.

[1]) K. Heller und P. Krumholz, Mikrochemie 7, 218. 1929.

[2]) K. Heller und P. Krumholz, Mikrochemie 7, 219. 1929.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kobalt und Mangan kann das vorstehend beschriebene Verfahren gleichfalls angewendet werden, doch wird durch die Bildung von Braunstein die Erfassungsgrenze heraufgesetzt. Immerhin lassen sich noch 2,5 γ Nickel neben der je 80fachen Menge Kobalt und Mangan deutlich erkennen.

Nachweis von Spuren Nickel in Kobaltsalzen. Siehe S. 338.

Nachweis kleiner Nickelmengen neben Kobalt und Eisensalzen[1]).

Beim Nachweis von kleinen Nickelmengen neben Kobalt und Eisen ist der Umstand zu beachten, daß Co- und Fe(III)salze, die für sich allein mit Dimethylglyoxim keine unlöslichen Verbindungen liefern, bei gleichzeitiger Gegenwart einen rotbraunen Niederschlag bilden, der nach I. G. WEELDENBURG[2]) eine Komplexverbindung zwischen Eisen, Kobalt und Dimethylglyoxim darstellt. Die Bildung dieser Verbindung kann den Nachweis kleiner Nickelmengen beeinträchtigen. Unter Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen (über den Chemismus vgl. S. 338) kann jedoch Nickel auch neben viel Kobalt und Eisen leicht erkannt werden.

Ausführung. 1—2 Tropfen der zu prüfenden Lösung werden in ein EMICHsches Spitzröhrchen gebracht und unter Erwärmung mit gesättigter Kaliumcyanidlösung versetzt, bis der zunächst gebildete Niederschlag wieder gelöst ist; hierauf wird eine Messerspitze festes Dimethylglyoxim und einige Tropfen Formaldehyd zugegeben, mit einem dünnen Glasstab verrührt und schließlich zentrifugiert. Bei Anwesenheit von Nickel ist das abgesetzte Dimethylglyoxim durch Nickeldimethylglyoxim rot angefärbt.

2. Nachweis mit Dimethylglyoxim bei Gegenwart von Oxydationsmitteln[3]).

Bei Anwesenheit großer Nitratmengen sowie anderer Oxydationsmittel gelingt die Fällung kleiner Nickelmengen mit Dimethylglyoxim nicht, sondern es entstehen rote bzw. orangefarbene Lösungen, und bei hinreichenden Mengen oxydierender Stoffe unterbleibt auch die Fällung großer Nickelmengen. In den roten Lösungen, die dabei entstehen,

---

[1]) F. FEIGL und H. J. KAPULITZAS, Mikrochemie, Emich-Festschrift, 1930, 128.

[2]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 43, 465, 1924; Chem. Ztrblt. 1924 II 513.

[3]) F. FEIGL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 758. 1924. Vgl. auch A. P. ROLLET, C. r. 183, 212. 1926; Chem. Ztrblt. 1926 II 1671.

liegen Komplexverbindungen des vierwertigen Nickels vor, wahrscheinlich das komplexe Kation

$$\left[\begin{array}{c} H_2O \\ DH > Ni < DH \\ H_2O \end{array}\right]^{\cdot\cdot}; \qquad DH = \begin{array}{l} CH_3-C(NO) \\ \qquad | \\ CH_3-CNOH \end{array}$$

Die Bildung des anormalen, farbigen Nickelsalzes ermöglicht es, *die Empfindlichkeit* des Nickelnachweises *mittels Dimethylglyoxim zu* erhöhen, da für die Erkennung der farbigen Verbindung ein kleineres Ionenprodukt und damit eine kleinere Nickelkonzentration erforderlich ist, als für die Fällung des normalen unlöslichen Nickeldimethylglyoxims. Damit übereinstimmend ist auch die Verbindung des vierwertigen Nickels gegenüber Kaliumcyanid beständig, während Nickeldimethylglyoxim sich in Kaliumcyanid glatt löst.

Der nachstehende Nickelnachweis kann daher auch bei Gegenwart von Cyaniden angestellt werden.

Ausführung. Auf einer Tüpfelplatte wird 1 Tropfen der Probelösung mit 1—2 Tropfen Bromwasser versetzt, durch überschüssiges Ammoniak alkalisch gemacht (Verschwinden der Bromfarbe) und dann 1 Tropfen Dimethylglyoximlösung zugesetzt; die Oxydation durch das gebildete Hypobromit ist innerhalb 1—2 Minuten bewirkt und es hinterbleibt bei Anwesenheit von Nickel je nach der Menge desselben eine rote bzw. orangegefärbte Lösung.

Erfassungsgrenze: 0,12 γ Nickel.
Grenzkonzentration: 1:400000.
Reagenzien: 1. Gesättigtes Bromwasser.
2. Ammoniak.
3. 1proz. alkoholische Dimethylglyoximlösung.

3. Nachweis mit Rubeanwasserstoffsäure[1]).

Die Rubeanwasserstoffsäure, das Diamid der Dithiooxalsäure,

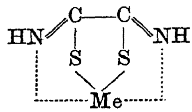
$$\begin{array}{l} SC-NH_2 \\ \;\;| \\ SC-NH_2 \end{array}$$

steht in Lösungen mit seiner tautomeren (aci)-Diimido-Form im Gleichgewicht gemäß

$$\begin{array}{l} SC-NH_2 \\ \;\;| \\ SC-NH_2 \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{l} HSC=NH \\ \quad\;| \\ HSC=NH \end{array} \rightleftharpoons 2H^{\cdot} + \left[\begin{array}{l} SC=NH \\ \;\;| \\ SC=NH \end{array}\right]''$$

[1]) Pr. Rây und R. M. Ray, J. Soc. chem. Ind. 3, 118. 1926; Chem. Ztrblt. 1926 II 2158. R. Rây, Z. anal. Ch. 79, 95. 1929.

Die Säureform vermag farbige, unlösliche Nickel-, Kobalt- und Kupfersalze zu liefern, denen als innere Komplexsalze die Konstitution



(Me = Kupfer-, Kobalt- oder Nickelatom) zukommt. Diese Komplexsalze entstehen dann, wenn die Konzentration der Aciform des Rubeanwasserstoffes so groß ist, daß das Löslichkeitsprodukt des jeweiligen Rubeanates überschritten wird, demnach bei Verringerung der im obigen Gleichgewicht enthaltenen Wasserstoffionen durch Zusatz von Natriumacetat, Ammonacetat oder Alkali. Die auch aus stark ammoniakalischer Lösung quantitativ fällbaren Kupfer-, Kobalt- und Nickelverbindungen sind, einmal gebildet, selbst in verdünnten Mineralsäuren unlöslich; beides steht im Einklang mit der Auffassung dieser Verbindungen als Innerkomplexsalze. Ihre Stabilität wird lediglich übertroffen von der Stabilität der Cyanatokomplexe der genannten Metalle, was sich daran zeigt, daß sie in Kaliumcyanid löslich und aus cyankalischer Lösung nicht fällbar sind.

Ausführung. Auf Filtrierpapier wird 1 Tropfen der Probelösung aufgetragen, mit Ammoniak geräuchert und dann mit 1 Tropfen der Reagenslösung getüpfelt; je nach dem Nickelgehalt entsteht ein blauvioletter Fleck bzw. ein violetter Ring.

Erfassungsgrenze: (Mikrotropfen = 0,015 cm^3) 0,006 γ Nickel.

Grenzkonzentration: 1:1400000.

Reagenzien: 1. Ammoniak.

2. 1proz. alkoholische Lösung von Rubeanwasserstoff. Darstellung von Rubeanwasserstoff. (Vgl. S. 155.)

Bemerkt sei, daß bei Gegenwart von viel Ammonsalzen die Empfindlichkeit des Nachweises stark herabgesetzt wird.

Nachweis von Nickel neben Kobalt, Eisen oder Kupfer durch kapillare Trennung der Amminsalze.

Wie vorstehend bemerkt, reagiert Rubeanwasserstoff nicht nur mit Nickel, sondern auch mit Kobalt- und Kupfersalzen unter Bildung farbiger Komplexverbindungen. Trotzdem läßt sich auch innerhalb gewisser Konzentrationsgrenzen Nickel neben den genannten Metallen mittels Rubeanwasserstoff erkennen, wenn man die verschiedene ka-

pillare Wanderungsgeschwindigkeit der Metallamminsalze im Filtrierpapier auswertet. Das Nickelamminsalz wandert im Filter schneller als die Amminsalze des Kobalts oder des Kupfers; es reichert sich daher in der äußersten Zone eines Tüpfelfleckes an, wenn man 1 Tropfen einer mit Ammoniak versetzten Lösung eines Gemisches von Kobalt-, Kupfer- und Nickelsalzen auf Papier bringt oder den durch 1 Tropfen der neutralen Probelösung erzeugten Tüpfelfleck über NH_3 räuchert. Wird hierauf seitlich 1 Tropfen einer alkoholischen Reagenslösung aufgebracht, so entsteht bei dessen Ausbreitung ein blauer Ring von Nickelrubeanat um einen braunen bzw. braungrünen Kreis der entsprechenden Kobalt- und Kupferverbindung.

1 Tropfen (0,015 cm^3) einer Lösung von 1 proz. Kobalt- und 0,0021 proz. Nickellösung gibt noch einen deutlich erkennbaren blauen Saum entlang der gelbbraunen Fällungszone der Kobaltverbindung. Das entspricht einer Erfassungsgrenze von 0,32 γ Nickel bei einem Grenzverhältnis Ni:Co = 1:480.

Auf dieselbe Weise läßt sich noch 0,032 γ Nickel neben der 4800-fachen Eisenmenge erkennen.

Eisen.

1. Nachweis mit Blutlaugensalz.

a) Gelbes Blutlaugensalz

Kaliumferrocyanid bildet mit Ferrisalzen in saurer Lösung das sog. Berlinerblau $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$.

Ausführung. Diese Reaktion läßt sich durch Vereinigung je eines Tropfens der Probelösung und der Kaliumferrocyanidlösung auf Filtrierpapier oder auf der Tüpfelplatte ausführen.

Erfassungsgrenze: 0,1 γ Eisen (auf Papier).
0,05 γ Eisen (auf der Tüpfelplatte).

Grenzkonzentration: 1:500000 (auf Papier).
1:1000000 (auf der Tüpfelplatte).

Bei Anwesenheit größerer Mengen anderer Metallsalze, die mit Kaliumferrocyanid farbige Niederschläge liefern, kann die Berlinerblaureaktion verdeckt werden; es empfiehlt sich dann, den unter b) beschriebenen Nachweis zu verwenden.

b) Rotes Blutlaugensalz [1]).

Kaliumferricyanid bildet mit Ferrosalzen in saurer Lösung das sog. Turnbullsblau $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$. Sofern das Eisen in der dreiwertigen Stufe vorliegt, hat dem Nachweis eine Reduktion zur Ferroform voranzugehen. Die Reduktion kann mit Kaliumjodid und Natriumthiosulfat vorgenommen werden, wodurch auch etwa anwesendes Kupfer, welches mit Kaliumferrocyanid bekanntlich braunes Kupferferrocyanid ($Cu_2[FeCy_6]$) bildet, in die gegen Kaliumferrocyanid beständige Cuproform übergeführt wird. Die zugrunde liegenden Umsetzungsgleichungen sind:

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + J' = Fe^{\cdot\cdot} + J$$
$$2\,Cu^{\cdot\cdot} + 2\,J' = Cu_2^{\cdot\cdot} + J_2$$
$$2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,S_2O_3'' = 2\,Fe^{\cdot\cdot} + S_4O_6''$$
$$2\,J + 2\,S_2O_3'' = S_4O_6'' + 2\,J'$$

Ausführung. 1 Tropfen der Probelösung wird auf ein mit gesättigter Kaliumferricyanidlösung imprägniertes Filtrierpapier gebracht, dann 1 Tropfen einer Kaliumjodidlösung aufgebracht und das freigemachte Jod mit einem Tropfen Thiosulfat (wodurch außerdem die Reduktion des Eisens vervollständigt wird) entfärbt. Ist Eisen anwesend, so erscheint ein blaugrüner Ring, dessen Farbe durch nochmaliges Betupfen mit Kaliumferricyanidlösung dunkler wird.

Erfassungsgrenze: 1 γ Eisen.
Grenzkonzentration: 1:50000.

Empfindlicher kann die Reaktion auf einer Tüpfelplatte durchgeführt werden, indem 1 Tropfen der Probelösung nacheinander mit je einem Tropfen Kaliumjodid, Natriumthiosulfat und Kaliumferricyanid versetzt wird.

Erfassungsgrenze: 0,7 γ Eisen.
Grenzkonzentration: 1:71000.

Reagenzien:
1. 1proz. Lösung von Kaliumferrocyanid.
2. 1proz. Lösung von Kaliumferricyanid.
3. Kaliumferricyanidpapier; dargestellt durch Imprägnierung von Filtrierpapier mit einer gesättigten Lösung von Kaliumferricyanid und nachfolgendes Trocknen.
4. 1proz. Kaliumjodid.
5. 1proz. Natriumthiosulfat.

[1]) N. A. TANANAEFF, Z. anorg. Ch. 140, 324. 1924.

2. Nachweis mit Kaliumrhodanid.

Eisen(III)salze bilden mit Rhodaniden in saurer Lösung das tiefrote, lösliche Ferrirhodanid:

$$Fe^{\cdots} + 3\,CNS' = Fe(CNS)_3.$$

Gleichzeitig anwesende Phosphate, Arsenate, Oxalate, Tartrate, sowie andere organische hydroxylhaltige Verbindungen, Fluoride, kurz sämtliche Verbindungen, welche mit Eisen(III)salzen stabile Komplexverbindungen liefern, können je nach ihrer Menge die Konzentration des Ferriions so weit herabsetzen, daß das für obige Reaktion erforderliche Ionenprodukt nicht mehr erreicht wird, wonach dann auch bei beträchtlichen Eisengehalten die empfindliche Rhodanreaktion ausbleiben kann. Das gleiche gilt auch, wenn viel Quecksilbersalze zugegen sind, indem diese unter Bildung von wenig dissoziiertem Quecksilberrhodanid ($Hg(CNS)_2$) Rhodanionen verbrauchen.

Bei Anwesenheit von Nitriten ist zu beachten, daß diese in saurer Lösung durch Bildung von Nitrosylrhodanid NO·CNS (gemeinsames Anhydrid der salpetrigen und Rhodanwasserstoffsäure) eine Rotfärbung hervorrufen können, die jener des Eisenrhodanids sehr ähnlich ist[1]).

Ausführung. 1 Tropfen der Probelösung auf einer Tüpfelplatte mit einem Tropfen einer 1proz. Kaliumrhodanidlösung vereinigt, liefert je nach der Eisenmenge eine mehr oder weniger intensive Rotfärbung.

Erfassungsgrenze: 0,25 γ Eisen.

Grenzkonzentration: 1:200 000.

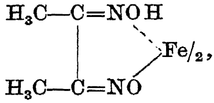
Kobalt-, Nickel-, Chrom- sowie Kupfersalze beeinträchtigen durch die Farbe ihrer Ionen bzw. durch Umsetzung mit Rhodaniden die Empfindlichkeit des Eisennachweises; immerhin lassen sich bei Durchführung der Tüpfelreaktion noch 1,25 γ Eisen neben der 320fachen Menge Kobalt oder Chrom sowie 0,62 γ Eisen neben der 640fachen Menge Nickel oder Kupfer eindeutig erkennen[2]).

[1]) G. Nadler, J. pr. Ch. 99, 188. 1866.

[2]) K. Heller und P. Krumholz, Mikrochemie 7, 219. 1929.

3. Nachweis mit Dimethylglyoxim[1]).

Ferrosalze bilden mit Dimethylglyoxim in ammoniakalischer Lösung eine rote, lösliche Innerkomplexverbindung



die eine analoge Konstitution besitzt wie die unlösliche Nickelverbindung des Dimethylglyoxims. Liegt das Eisen in der dreiwertigen Form vor, so ist vorerst Reduktion mit schwefliger Säure oder Hydroxylaminchlorhydrat erforderlich.

Die Anwesenheit von Nickel beeinträchtigt den Eisennachweis insofern, als die Fällung von rotem, unlöslichem Nickeldimethylglyoxim die Feststellung einer Rotfärbung in der Lösung erschwert; in diesem Falle kann durch Zusatz von Kaliumcyanid das Ni-Dimethylglyoxim gelöst werden, wonach lediglich die gegen Kaliumcyanid beständige Ferroverbindung hinterbleibt.

Kobaltsalze und Kupfersalze verbrauchen Dimethylglyoxim unter Bildung löslicher, brauner Komplexsalze; ihre Anwesenheit in größeren Mengen stört daher.

Ferrisalze können durch Tartrate als gegen Ammoniak beständige Komplexverbindungen in Lösung gehalten werden, demnach ist auch ein Nachweis von Ferrosalzen neben Ferrisalzen mittels Dimethylglyoxim möglich.

Ausführung. 1 Tropfen der Probelösung (nötigenfalls vorher reduziert) wird mit einem Körnchen Weinsäure verrührt, 1 Tropfen alkoholischer Dimethylglyoximlösung zugesetzt und dann mit Ammoniak vermengt. Eine je nach dem Eisengehalt mehr oder weniger intensive Rotfärbung, die beim Stehen an der Luft infolge Oxydation des Ferrokomplexes verblaßt, zeigt Ferroeisen an.

Erfassungsgrenze: 0,04 γ Eisen.

Grenzkonzentration: 1:1250000.

Reagenzien: 1. 1proz. alkoholische Dimethylglyoximlösung.
2. Weinsäure (fest).
3. Ammoniak.

[1]) L. Tschugaeff und B. Orelkin, Z. anorg. Ch. 89, 401. 1914. P. Slawik, Ch. Ztg. 36, 54. 1912.

Chrom.

1. Nachweis mit Säurealizarin RC[1]).

Der Farbstoff Säurealizarin RC bildet mit Chromisalzen ein orangefarbenes Salz, einen sog. „Lack", der auf Filtrierpapier erzeugt, gegenüber Säuren und Ammoniak, sowie Auswaschen, beständig ist und dadurch den nachstehenden Tüpfelnachweis ermöglicht.

Ausführung. Auf Filtrierpapier, das mit Säurealizarin RC imprägniert ist, wird 1 Tropfen der Probelösung aufgebracht und nach Trocknen einige Sekunden in heiße etwa 2n-Schwefelsäure eingelegt; dadurch werden Färbungen, welche andere Elemente der III. Gruppe hervorrufen, zerstört. Nach Passieren des Säurebades wird das Papier dessen ursprünglich braungelbe Farbe (durch Ausflockung des freien Farbstoffes) einen Stich ins Grüne angenommen hat, mit destilliertem Wasser abgespült und in ein mit Ammoniak gefülltes Schälchen getaucht, wobei die Farbe in Orange umschlägt und das Papier farblos wird, wenn kein Chrom zugegen war. Ist Chrom anwesend, so bleibt ein orangegelber Fleck zurück.

Erfassungsgrenze: 0,6 γ Chrom.
Grenzkonzentration: 1:83000.
Reagenzien: 1. Alizarinpapier. Filtrierpapier wird durch kurzes Einlegen in eine siedend heiße ammoniakalische Lösung von Säurealizarin RC angefärbt und hierauf getrocknet.
2. 2n-Schwefelsäure.
3. Verdünntes Ammoniak.

2. Nachweis als Silber- oder Bleichromat.

Chromate sind durch ihre roten bzw. gelben in Essigsäure unlöslichen Silber- bzw. Bleisalze erkennbar. Die Überführung von Chromisalzen in Chromate erfolgt in alkalischer Lösung durch Brom gemäß

$$2Cr(ONa)_3 + 3Br_2 + 4NaOH = 2Na_2CrO_4 + 6NaBr + 2H_2O$$

und läßt sich auch als Tüpfelreaktion auf dem Papier ausführen.

Ausführung. 1 Tropfen der Probelösung wird auf Filtrierpapier gebracht, mit 1 Tropfen starker Lauge getüpfelt und hierauf über Bromdampf gehalten; das gebildete Alkalichromat läßt sich durch Aufbringen eines Tropfens einer stark essigsauren Bleiacetat- oder Silbernitratlösung erkennen.

Erfassungsgrenze: 6 γ Chrom.
Grenzkonzentration: 1:8300.

[1]) F. Feigl und R. Stern, Z. anal. Ch. 60, 28. 1921.

3. Nachweis mit Diphenylcarbazid nach Überführung in Chromat[1]).

Chromate reagieren in saurer Lösung mit Diphenylcarbazid

$$OC\begin{cases} NH—NHC_6H_5 \\ NH—NHC_6H_5 \end{cases}$$

unter Bildung löslicher, violetter Verbindungen von noch nicht bekannter Zusammensetzung.

Da nun Chromisalze durch Oxydation sehr leicht in Chromate überführbar sind, so ermöglicht deren Reaktion mit Diphenylcarbazid einen empfindlichen Chromnachweis. Als geeignetstes Oxydationsmittel hat sich alkalisches Bromwasser (Hypobromit) erwiesen, welches Chromisalze sehr schnell in Chromat überzuführen vermag. Ein Überschuß an Brom kann leicht durch Zusatz von Phenol als Tribromphenol abgebunden und unschädlich gemacht werden[2]).

Ausführung. 1 Tropfen der mineralsauren Lösung wird auf der Tüpfelplatte mit einem Tropfen gesättigten Bromwassers und hierauf mit 2—3 Tropfen 2n-Kalilauge versetzt (die Lösung muß gegen Lakmus deutlich alkalisch reagieren). Nach gründlicher Durchmischung werden ein Kriställchen Phenol, 1 Tropfen Diphenylcarbazid und zuletzt 2n-Schwefelsäure bis zum Verschwinden der durch das alkalische Diphenylcarbazid hervorgerufenen Rotfärbung tropfenweise zugesetzt.

Bei Anwesenheit von Chromat bleibt eine blauviolette Färbung bestehen. (S. Farbtafel I, Fig. 8.)

Erfassungsgrenze: 0,25 γ Chrom.
Grenzkonzentration: 1:200000.

Kobalt- und Mangansalze stören durch die bei der beschriebenen Arbeitsweise entstehenden dunklen Niederschläge von Kobaltioxydhydrat ($Co_2O_3 . aq$) bzw. Braunstein ($MnO_2 \cdot aq$), desgleichen stören Nickel- und Kupfersalze durch die Farbe des ausgefällten Hydroxydes bzw. Oxydes. In solchen Fällen müssen zum Nachweis kleiner Chrommengen Kontrollversuche angestellt und das Absitzen des eventuell entstandenen Metalloxydes abgewartet werden. Auf diese Weise ist 1 γ Chrom (Verdünnung 1:50000) noch neben der 320fachen Menge Kobalt, Nickel, Kupfer und Mangan nachweisbar.

---

[1]) P. Careneuve, C. r. 131, 346. 1900; Chem. Ztrblt. 1901 II 688.
[2]) K. Heller und P. Krumholz, Mikrochemie 7, 220. 1929.

Reagenzien: 1. 1proz. alkoholische Diphenylcarbazidlösung.
2. Gesättigtes Bromwasser.
3. 2n-Kali- oder Natronlauge.
4. 2n-Schwefelsäure.
5. Phenol (fest).

Die Überführung von Chromisalzen in Chromate zwecks eines daranschließenden Nachweises mittels Diphenylcarbazid kann auch auf folgende Weise ausgeführt werden[1]):

Ausführung. 1 Tropfen der zu prüfenden Lösung wird mittels der Öse eines Platindrahtes aufgenommen und durch eine kleingestellte Gasflamme bis zur Trockene verdampft; der zum Glühen gebrachte Platindraht wird hierauf in ein Gemenge gleicher Teile Natriumkaliumcarbonat und Natriumsuperoxyd getaucht und durch abermaliges Glühen in der Flamme eine Perle erschmolzen, in welcher nun das gesamte Chrom zu Chromat oxydiert wird. Die erkaltete Perle wird in der Vertiefung einer Tüpfelplatte in 1—2 Tropfen Schwefelsäure (1:1) gelöst und 1—2 Tropfen einer alkoholischen Diphenylcarbazidlösung dazugebracht. Eine Violettfärbung beweist das Vorliegen von Chrom.

Erfassungsgrenze: 0,5 γ Chrom.
Grenzkonzentration: 1:100000.

Beim Abdunsten eines Tropfens einer Lösung am Platindraht und nachfolgendem Ausglühen läßt sich ein Absplittern kleiner Teile des Glührückstandes nicht vermeiden; es ist deshalb, wenn es sich um die Erkennung sehr kleiner Chrommengen handelt, empfehlenswerter, das Abdunsten des Tropfens, das oxydierende Schmelzen und das Auflösen in Schwefelsäure unter Zusatz von Diphenylcarbazid in einem Mikroporzellantiegel vorzunehmen. Auf diese Weise können noch 0,02 γ Chrom in einem Tropfen (Grenzkonzentration: 1:2500000) einwandfrei erkannt werden.

Reagenzien: 1. Natriumkaliumcarbonat-Natriumsuperoxyd-Mischung (1:1).
2. Schwefelsäure (1:1).
3. 1proz. alkoholische Diphenylcarbazidlösung.

Nachweis von Chrom neben Quecksilber und Molybdän[2]).

Quecksilbersalze und Molybdate liefern mit Diphenylcarbazid in saurer Lösung blau bzw. violett gefärbte Verbindungen und können

[1]) Nach Versuchen von Herrn R. NOVÁČEK.
[2]) F. FEIGL und P. KRUMHOLZ, Mikrochemie, PREGL-Festschrift, 1929, 80.

dadurch den Nachweis von Chrom beeinträchtigen. Die Störung durch Quecksilbersalze und Molybdate läßt sich nun beseitigen, wenn man durch geeignete Zusätze die Konzentration der Quecksilber- und Molybdationen so weit herabsetzt, daß die zum Eintritt der Farbreaktion erforderliche Ionenkonzentration nicht mehr erreicht wird. Bei Quecksilbersalzen gelingt dies durch Zusatz von überschüssiger Salzsäure oder Alkalichlorid, wodurch die an und für sich geringe Dissoziation des Quecksilberchlorids noch weiter zurückgedrängt wird. (Es wäre auch die Bildung der komplexen $[HgCl_4]''$-Ionen in Betracht zu ziehen.)

Ist daher Chrom neben Quecksilber nachzuweisen, dann wird zum Ansäuern der alkalischen Chromatlösung Salzsäure verwendet. Es ist auf diese Weise 0,25 γ Chrom neben 2,5 mg Quecksilber (Verhältnis 1:10000) leicht nachweisbar.

Zur Ausschaltung des störenden Einflusses der Molybdate bietet die leichte Bildung der komplexen Molybdänoxalsäure $H_2[MoO_3(C_2O_4)]$ eine bequeme Handhabe, durch welche die Molybdatkonzentration eine solche Erniedrigung erfährt, daß die Reaktion mit Diphenylcarbazid sowie auch andere empfindliche Molybdänreaktionen völlig ausbleiben. Der Zusatz der Oxalsäure zu dem Chromat muß vor der Zugabe des Diphenylcarbazids erfolgen, da sonst das Molybdäntrioxyd bei der Reaktion mit Diphenylcarbazid teilweise zu Molybdänblau reduziert wird, welches gegen Oxalsäure beständig ist.

Ausführung. 1 Tropfen der Chromatlösung, welche maximal 0,02 g MoO_3 im cm^3 enthalten darf, wird mit je einem Tropfen Oxalsäure- und Diphenylcarbacidlösung verrührt und mit einigen Tropfen 2n-Schwefel- oder Salzsäure angesäuert.

Erfassungsgrenze: 0,5 γ CrO_3 }
Grenzkonzentration: 1:100000 } neben der 2000fachen Menge MoO_3.

Reagenzien: 1. Gesättigte Oxalsäurelösung.
2. 3proz. alkoholische Diphenylcarbazidlösung.
3. 2n-Schwefelsäure.

4. Nachweis mit Benzidin nach Überführung in Chromat[1]).

Chromate vermögen in essigsaurer Lösung die organische Base Benzidin zu einer blauen chinoiden Verbindung zu oxydieren (vgl. S. 211). Da nun alle Chrom(III)salze durch Natriumsuperoxyd leicht in Chromate überführbar sind und die Benzidin-Chromatreaktion von großer Emp-

[1]) N. A. Tananaeff, Z. anorg. Ch. 140, 327. 1924.

findlichkeit ist, so läßt sich Chrom durch nachstehende Tüpfelreaktion bequem und eindeutig erkennen.

Ausführung. Auf Filtrierpapier wird zunächst 1 Tropfen einer mäßig konzentrierten Natriumsuperoxydlösung und hierauf 1 Tropfen der Probelösung gebracht; das gebildete Chromat wandert durch die Kapillaren des Papieres in die äußere Zone des Tüpfelfleckes und kann dortselbst durch Antüpfeln mit einer essigsauren Benzidinlösung an der Bildung eines blauen Ringes (Benzidinblau) erkannt werden.

Erfassungsgrenze: (in $Cr_2(SO_4)_3$-Lösung) 0,25 γ Chrom.
Grenzkonzentration: 1:200000.
Reagenzien: 1. Essigsaure Benzidinlösung.
2. Natriumsuperoxydlösung (vor Gebrauch frisch bereitet).

Der vorstehend beschriebene Nachweis ist eindeutig und kann auch bei Anwesenheit von Blei-, Kobalt-, Silber- und Kupfersalzen (die unter den Versuchsbedingungen Benzidin bläuen), durchgeführt werden, da die kapillare Abwanderung des Chromates dessen räumliche Trennung herbeiführt. Lediglich bei Anwesenheit von Mangan, dessen höhere Oxyde auf Benzidin einwirken (vgl. S. 211), ist eine Abänderung des Nachweises erforderlich. Bei der Durchführung der Tüpfelreaktion entsteht in diesem Falle offenbar zunächst Mangandioxyd in hochdisperser Form, das zum Teil vom abwandernden Natriumsuperoxyd in die Randzone mitgeschleppt wird und dort, ohne äußerlich sichtbar zu sein, mit Benzidin in gleicher Art wie Chromat reagiert. Dieser Übelstand kann vermieden werden, wenn man vor Anstellung der Tüpfelreaktion durch gesonderte Fällung eine völlige Aggregation des Braunsteins bewirkt.

Ausführung. 1 Tropfen der Lösung, welcher die Kationen sämtlicher Gruppen enthalten kann, wird auf ein Uhrglas gebracht, mit einem Überschuß von Natriumsuperoxyd versetzt und unter gelinder Erwärmung mit einem Glasstab vermischt. Hierauf wird mittels einer Kapillare ein Teil der Lösung samt dem darin suspendierten Niederschlag auf Filtrierpapier gebracht. Der gewöhnlich schwarze Bodenkörper erzeugt auf dem Papier einen zusammenhängenden dunklen Fleck, um den herum das bei geringen Chromatmengen fast farblose Filtrat eine farblose Zone bildet. Feuchtet man jetzt das Papier von außen und ringsherum mit einer Lösung von essigsaurem Benzidin an, so erscheint bei Anwesenheit von Chrom beim Eindringen der Benzidinlösung in die farblose Zone ein blauer Kreis, welcher sich allmählich gegen das Zentrum des Tüpfelfleckes verbreitet.

Man kann auch folgendermaßen vorgehen:

Ein Streifchen Filtrierpapier, welches etwa 1 cm breit ist, wird vierfach gefaltet und auf eine Glasplatte so aufgelegt, daß die Faltstücke übereinander liegen. Nun wird die auf dem Uhrglas erzeugte Fällung auf das Filtrierpapier gebracht und gewartet, bis das Filtrat die unterste Filterlage befeuchtet. Die Hauptmenge des Niederschlages bleibt auf dem obersten Streifchen, auf dessen zweiten Teil dringt nur wenig durch, der dritte Teil ist oft und der vierte Teil immer frei von dem Niederschlag. Versetzt man jetzt das letzte niederschlagsfreie Filterstreifchen mit Benzidin, dann kann das Auftreten einer Blaufärbung auf die Anwesenheit von Chromat zurückgeführt werden.

Mangan.

1. Nachweis mit Ammonpersulfat[1]).

Manganosalze setzen sich in saurer Lösung in der Kälte mit Persulfaten (z. B. $(NH_4)_2S_2O_8$) nicht um; in der Wärme scheidet sich Mangandioxydhydrat ab. Bei Gegenwart geringer Mengen eines lösl. Silbersalzes führt die Oxydation jedoch bis zum Permanganat, so daß dann statt einer Fällung eine Violettfärbung auftritt.

$$2Mn^{\cdot\cdot} + 5S_2O_8'' + 8H_2O = 2MnO_4' + 10SO_4'' + 16H^{\cdot}.$$

Silbersalze wirken bei dieser Oxydation als Katalysatoren, vermutlich unter intermediärer Bildung von Silber(II)persulfat[2]).

Der Nachweis gelingt am besten, wenn von Haus aus kleine Manganmengen und wenig Silber zugegen sind, weil sonst neben der Rotfärbung noch Abscheidung von Braunstein bzw. Silberperoxyd erfolgt.

Chloride dürfen nicht oder nur in geringer Menge zugegen sein, weil durch diese unter Silberchloridbildung die katalytisch wirksamen Silberionen entfernt würden; das gleiche gilt für Bromide, Jodide und andere Salze, die Silber ausfällen.

Ausführung. In einem Mikroporzellantiegel wird 1 Tropfen der Probelösung mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und einem Tropfen Silbernitratlösung verrührt, eine Messerspitze festes Ammonpersulfat eingetragen und schwach erwärmt. Eine Violettfärbung zeigt die Anwesenheit von Mangan an.

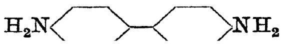
[1]) H. Marshall, Z. anal. Ch. 43, 418. 1904.

[2]) Vgl. G. A. Barbieri, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 2424. 1927.

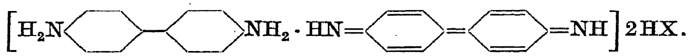
Erfassungsgrenze: 0,1 γ Mangan.
Grenzkonzentration: 1:500000.
Reagenzien: 1. Konzentrierte Schwefelsäure.
2. Silbernitratlösung (0,1prozentig).
3. Ammonpersulfat (fest).

2. Nachweis mit Benzidin[1]).

Die organische Base Benzidin



kann durch zahlreiche Oxydationsmittel sowie durch Autoxydationsprozesse in ein blaues Oxydationsprodukt übergeführt werden, welches eine sog. „teilchinoide" Verbindung[2]) darstellt, d. h. eine Molekülverbindung zwischen einem Mol Amin und einem Mol Imin mit zwei Äquivalenten Säure nachstehender Formel:



(X = einwertiger Säurerest.) Gefälltes Manganohydroxyd wandelt sich nun bei der Berührung mit Luft (Autoxydation) gemäß

$$Mn(OH)_2 + O \rightarrow \underbrace{MnO(OH)_2}_{MnO_2 \cdot H_2O}$$

in hydratisches Mangandioxyd um, welches mit Benzidin unter Bildung der oben erwähnten blauen chinoiden Verbindung reagiert.

Ausführung. Auf Filtrierpapier wird 1 Tropfen der Probelösung aufgetragen, mit einem Tropfen verdünnter Lauge und hierauf mit einem Tropfen einer Benzidinlösung angetüpfelt; es erfolgt Blaufärbung an jenen Stellen, die Mangandioxyd enthielten. Die Intensität der Färbung ist abhängig vom Mangangehalt, sie verschwindet beim Trocknen, erscheint aber bei erneutem Zusatz von Benzidin. (S. Farbtafel I, Fig. 6.)

Erfassungsgrenze: 0,15 γ Mangan.
Grenzkonzentration: 1:330000.
Reagenzien: 1. 0,05n-Kali- oder Natronlauge.
2. Benzidinlösung: 0,05 g Benzidinbase oder Chlorhydrat in 10 cm^3 Essigsäure aufgelöst, mit Wasser auf 100 cm^3 aufgefüllt und filtriert.

[1]) F. Feigl, Ch. Ztg. 44, 689. 1920; Z. anal. Ch. 60, 24. 1921.
[2]) W. Schlenk, Lieb. Ann. 363, 313. 1908.

Nachweis von Mangan neben anderen Metallen[1]).

Die Mangan-Benzidin-Reaktion kann nicht ohne weiteres bei Gegenwart solcher Oxydationsmittel und autoxydabler Stoffe angewendet werden, die unter den Versuchsbedingungen gleichfalls Benzidin bläuen, z. B. Chromate, Ferricyanide, Kobalt-, Thallium, Silber- und Cersalze. In solchen Fällen sind besondere Maßnahmen erforderlich. Auch ist zu berücksichtigen, daß bei Gegenwart großer Mengen von indifferenten Metallhydroxyden die Empfindlichkeit des Mangannachweises herabgesetzt werden kann.

So ist z. B. Ferrihydroxyd auf Benzidin ganz ohne Einfluß[2]), drückt aber die Empfindlichkeit des Mangannachweises so weit herab, daß statt 0,15 γ (wie in reinen Mangansalzen) bloß 2,5 γ Mangan im Tropfen nachweisbar sind, wenn gleichzeitig 250 γ Eisen vorliegen. Wird jedoch die Fällung des Ferriions durch Zusatz von Seignettesalz verhindert, was durch direktes Antüpfeln eines Tropfens der Probelösung auf Filtrierpapier geschehen kann, dann läßt sich mittels der Benzidinreaktion Mangan auch neben größeren Eisenmengen nachweisen.

Erfassungsgrenze: 1 γ Mangan
Grenzkonzentration: 1:50000 } neben der 1000fachen Eisenmenge.

Um Mangan neben Kobalt nachzuweisen, das unter den Versuchsbedingungen autoxydables Kobalthydroxyd liefert, empfiehlt es sich, das Kobalt durch Zusatz von Kaliumcyanid und Erwärmen in das äußerst beständige $K_3[Co(CN)_6]$ überzuführen. Da aber überschüssiges Kaliumcyanid durch Bildung komplexer Manganverbindung die Manganreaktion verhindert, so entfernt man es durch Zugabe einiger Tropfen konzentrierter Salzsäure (Abzug!) und zerstört dadurch zugleich das Mangancyanid, während das komplexe Kobaltion unverändert bleibt. Die zur Maskierung des Kobalts erforderlichen Maßnahmen lassen sich mit einem Tropfen der Probelösung im Spitzröhrchen ausführen. Zu beachten ist, daß die cyankalische Lösung des komplexen Kobaltsalzes mit Benzidin allmählich eine rotviolette Färbung gibt.

Erfassungsgrenze: 0,5 γ Mangan
Grenzkonzentration: 1:100000 } neben der 1200fachen Kobaltmenge.

Um Mangan neben Cer nachzuweisen, das gleichfalls autoxydables $Ce(OH)_3$ bildet, empfiehlt es sich, die zu prüfende Lösung mit einer

---

[1]) Nach Versuchen von Herrn S. Pickholz.

[2]) Bemerkt sei, daß Ferrichlorid oder andere lösliche Ferrisalze Benzidin gleichfalls unter Bildung farbiger Produkte zu oxydieren vermögen.

kleinen Menge Calciumfluorid 2—3 Minuten zu erwärmen, wodurch das Cer als unlösliches Fluorid gefällt wird und beim unveränderten Calciumfluorid zurückbleibt. Im Filtrat läßt sich dann das Mangan, wie oben beschrieben, nachweisen.

Erfassungsgrenze: 5 γ Mangan } neben der 1000fachen Cermenge.
Grenzkonzentration: 1:10000 }

Da Kupfersalze unter den Versuchsbedingungen Kupferhydroxyd bzw. basische Kupferacetate bilden, wodurch die Benzidinbläuung verdeckt werden könnte, so empfiehlt es sich, beim Nachweis kleiner Mengen Mangan neben viel Kupfer so vorzugehen, wie beim Nachweis von Mangan neben Kobalt; die störende Wirkung der Cuprisalze wird durch deren Überführung in $K_3[Cu(CN)_4]$ bzw. $Cu_2(CN)_2$ ausgeschaltet.

Erfassungsgrenze: 1,6 γ Mangan } neben der 500fachen Kupfermenge.
Grenzkonzentration: 1:30000 }

Um Mangan neben Silber und Thallium nachzuweisen, ist am besten, das Silber und Thallium aus der Probelösung mit Natriumchlorid als Chloride zu fällen, zu zentrifugieren oder abzufiltrieren und hierauf den Nachweis des Mangans in der klaren Lösung auszuführen. Ist Mangan neben Thallisalzen vorhanden, so lassen sich diese durch Schwefeldioxyd glatt zu Thallosulfat reduzieren, das mit Natriumchlorid gefällt und aus der Lösung entfernt werden kann. Die Empfindlichkeit des Mangannachweises ist dann dieselbe wie in reinen Mangansalzen. Die Entfernung von Silber und Thallium muß vor der Durchführung des Mangannachweises erfolgen, weil unter den Versuchsbedingungen entstehendes Ag_2O bzw. $Tl(OH)_3$ als Oxydationsmittel, $Tl(OH)$ aber als autoxydable Verbindung mit Benzidin unter Blaufärbung zu reagieren vermögen.

Eine direkte Fällung des Silbers bzw. Thalliums auf Filtrierpapier nach Antüpfeln mit einem Tropfen verdünnter Natriumchloridlösung ist nicht zu empfehlen, da, wie diesbezügliche Versuche ergaben, auch AgCl bzw. TlCl langsam mit Benzidin zu reagieren vermögen. Die in diesem Falle entstehende Blaufärbung rührt von der photochemischen Dissoziation des Thalliumchlorids bzw. Silberchlorids her, die gemäß $AgCl \rightarrow Ag + Cl$ bzw. $TlCl \rightarrow Tl + Cl$ erfolgt, wodurch langsam eine geringe Menge Chlor frei wird, die aber bereits hinreicht, um Benzidin zu oxydieren.

3. Nachweis mit Silberamminsalz[1]).

Die bereits bei einem Nachweis von Silber (vgl. S. 124) verwertete Umsetzung zwischen Silber-, Mangan- und Hydroxylionen[2]) erfolgt auch in ammoniakalischer Lösung gemäß

$$Mn^{\cdot\cdot} + 2[Ag(NH_3)]^{\cdot} + 2OH' = MnO_2 + 2Ag + 2NH_4^{\cdot}.$$

Die Bildung von Braunstein und feinverteiltem elementaren Silber kann zu einem empfindlichen Nachweis von Mangan verwendet werden; derselbe ist bei Anwesenheit von $Al^{\cdot\cdot\cdot}$-, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$-, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-, $Co^{\cdot\cdot}$-, $Ni^{\cdot\cdot}$-, $Zn^{\cdot\cdot}$-, $Hg^{\cdot\cdot}$-, $Pb^{\cdot\cdot}$- und $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen anwendbar und kann insbesonders zur schnellen Erkennung von Mangan in Legierungen und Spezialstahlsorten dienen. Die Empfindlichkeit des Nachweises wird durch die gleichzeitige Bildung von farbigen Metallhydroxyden herabgesetzt.

Ausführung. Auf Tüpfelpapier wird 1 Tropfen der Probelösung und hierauf 1 Tropfen der ammoniakalischen Silbernitratlösung aufgebracht; bei Anwesenheit von Mangan entsteht ein schwarzer Fleck, der beim Erwärmen schneller und deutlicher hervortritt.

Zu beachten ist, daß ammoniakalische Silberlösungen durch Papier reduziert werden, weshalb bei kleinen Manganmengen die Anstellung eines Parallelversuches mit der Reagenslösung erforderlich ist.

Erfassungsgrenze[3]): 0,7 γ Mangan (Tropfengröße = 0,025 cm^3).

Grenzkonzentration: 1:35700.

Reagenzien: Silberamminsalzlösung.
Eine gesättigte Lösung von Silbernitrat wird mit konzentriertem Ammoniak versetzt, bis der zunächst gebildete Niederschlag wieder gelöst ist und dann die gleiche Menge Ammoniak zugegeben.

[1]) N. A. Tananaeff und Iw. Tananaeff, Z. anorg. Ch. **170**, 118. 1928.

[2]) Vgl. auch D. Balarew, Z. anal. Ch. **60**, 392. 1921.

[3]) Nach Versuchen von Herrn H. J. Kapulitzas sind beim Tüpfeln mit einem Makrotropfen (0,05 cm^3) noch 0,05 γ Mangan (1:1000000) nachweisbar, wenn auf Tüpfelpapier zunächst 1 Tropfen der ammoniakalischen Silberlösung und hernach erst 1 Tropfen der Manganlösung aufgebracht wird. Es kann dann auch eine etwa 1,5 proz. Silbernitratlösung Verwendung finden.

Zink.

1. Nachweis mit Ferrocyanid und Diäthylanilin[1]).

Alkaliferricyanide vermögen Diäthylanilin[2]) und andere aromatische Amine sowie gewisse Monoazofarbstoffe unter Farbänderung zu oxydieren, wobei Ferrocyanid entsteht. Dieser Umstand sowie die Tatsache, daß das weiße Zinkferrocyanid (im Gegensatz zu Zinkferricyanid) in verdünnter Minneralsäure unlöslich ist und durch Adsorption von ganz geringen Mengen der Oxydationsprodukte intensiv angefärbt wird, gestattet einen Nachweis von Zink. Derselbe ist vor allem eindeutig, wenn es sich, wie etwa im Verlaufe des qualitativen Analysenganges, um die Erkennung von Zink neben Aluminium und Chrom handelt; er kann aber auch in anderen Fällen angewendet werden, nur müssen solche Kationen abwesend sein, die mit Kaliumferrocyanid farbige Niederschläge liefern (Kobalt, Nickel, Mangan, Kupfer). Eisenspuren, mit welchen praktisch stets zu rechnen ist, beeinträchtigen den Zinknachweis nicht.

Zum Nachweis von Zink mittels Ferrocyanid und Diäthylanilin kann letzteres in schwefelsaurer oder phosphorsaurer Lösung verwendet werden. Die Mischung der erforderlichen Reagenzien wird unmittelbar vor dem Zinknachweis bewerkstelligt.

Ausführung. In der Vertiefung einer Tüpfelplatte werden 15 Tropfen einer Kaliumferricyanidlösung mit 10 Tropfen einer Lösung von Diäthylanilin (in Schwefelsäure oder Phosphorsäure) vermengt. Die schwefelsaure Lösung bleibt während der Beobachtungsdauer der Reaktion (5 Minuten) rein gelb und klar. Durch Zusatz eines Tropfens einer zinkhaltigen Lösung geht das Gelb in rotstichiges Hellbräunlichgelb bis Bräunlichrot über unter gleichzeitiger Niederschlagsbildung bzw. Trübung. Die phosphorsaure Lösung ist dunkelgelb bis rötlichgelb und bleibt im Laufe der Beobachtungszeit (5 Minuten) klar. Durch Zusatz eines Tropfens einer zinkhaltigen Lösung tritt Trübung, Rotgelb- bis Dunkelbraunrotfärbung und Fällung bzw. Trübung auf.

Die Erfassungsgrenze und die Grenzverhältnisse des Zinknachweises mit Diäthylanilin bei einer Beobachtungszeit von 5 Minuten sind aus nachstehender Tabelle 9 zu entnehmen.

[1]) E. Eegriwe, Z. anal. Ch. 74, 228. 1928.

[2]) W. H. Cone und L. C. Cady, J. Am. chem. Soc. 49, 2214. 1927; Chem. Ztrblt. 1927 II 2213.

Tabelle 9.

1 Tropfen Probelösung enthält mg	Reaktionsbild nach 5 Min. bei Verwendung von H_2SO_4-saurem Diäthylanilin	H_3PO_4-saurem Diäthylanilin
1.0 Zn	starke bräunlichrote Fällung	starke dunkelbraunrote Fällung
0,1 Zn	hellbräunlichrote Trübung und Fällung	starke bräunlichrote Trübung
0,1 Zn + 0,8 Al + 0,3 Cr + + 0,67 Na	hellbräunlichrote Trübung und Fällung	starke bräunlichrote Trübung
0,01 Zn	rötlichgelbe Färbung und Trübung	rotgelbe bis bräunlichrote Färbung und Trübung
0,01 Zn + 0,8 Al + 0,3 Cr + + 0,67 Na	bräunlichgelbe rotstichige Färbung und Trübung	rotgelbe bis bräunlichrote Färbung und Trübung
0,002 Zn + 0,8 Al + 0,3 Cr + + 0,67 Na	schwach bräunlichgelbe, orangestichige Färbung und Trübung	bedeutende Trübung
0,001 Zn	bräunlichgelbe, etwas rotstichige Färbung und Trübung	bedeutende Trübung
0,001 Zn + 0,8 Al + 0,3 Cr + + 0,67 Na	Trübung	bedeutende Trübung
0,0001 Zn	keine Reaktion	deutliche Trübung
0,0001 Zn + 0,8 Al + 0,3 Cr + + 0,67 Na	keine Reaktion	deutliche Trübung

Reagenzien: 1. Kaliumferricyanidlösung (2 g in 100 cm³ H_2O).

2. Diäthylanilinlösung.

a) 0,25 g Diäthylanilin (monofrei) in 200 cm³ Schwefelsäure (1:1).

b) 0,5 g Diäthylanilin in 200 cm³ 50proz. Phosphorsäure.

2. Nachweis mit Dithizon[1]).

Das Diphenylthiocarbazon (Dithizon)

$$SC\begin{cases} NH \cdot NHC_6H_5 \\ N = NC_6H_5 \end{cases}$$

bildet mit zahlreichen Schwermetallsalzen unlösliche, farbige Innerkomplexsalze, die von organischen Lösungsmitteln leicht aufgenommen werden. Das in neutraler, alkalischer und essigsaurer Lösung entstehende Zinksalz ist purpurrot und mit gleicher Farbe in Tetrachlorkohlenstoff löslich.

Ausführung. In einem kleinen Reagensglas wird 1 Tropfen der Probelösung mit einem Tropfen einer Lösung von Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff krä tig durchgeschüttelt; bei Anwesenheit von Zink schlägt die grüne Farbe der Reagenslösung nach Purpurrot um.

Erfassungsgrenze:

0,025 γ Zink in neutraler Zinksulfatlösung.
0,06 γ Zink bei Gegenwart von 2% Ammoniak.
0,06 γ Zink bei Gegenwart von Ammoniak sowie Ammonsalzen und Tartraten.
0,9 γ Zink bei Gegenwart von 2% Natronlauge.
0,9 γ Zink bei Gegenwart von 10% Essigsäure.
0,05 γ Zink bei Gegenwart von 10% Essigsäure und 5% Ammonacetat.

Reagenzien: Lösung von 1—2 mg Dithizon in 100 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff.

Bei Ausführung der Tüpfelreaktion auf Papier oder auf einer Tüpfelplatte lassen sich 0,4 γ bzw. 0,05 Zink durch einen ziegelroten Fleck bzw. durch eine ebensolche Färbung erkennen, wenn eine Lösung von 10 mg Dithizon in 100 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff verwendet wird.

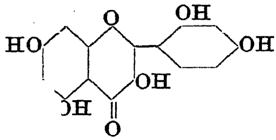
Von besonderem Wert ist die Nachweisbarkeit von Zink mittels Dithizon bei Anwesenheit von Nickel- oder Aluminiumsalzen. In einem Tropfen einer neutralen Lösung lassen sich noch 0,2 γ Zink neben der 1600fachen Nickelmenge erkennen; neben der 2200fachen Aluminiummenge sind noch 0,05 γ Zink nachweisbar, wenn 1 mg Ammonacetat zugegen ist.

[1]) H. Fischer, Z. angew. Ch. 42, 1025. 1929; Mikrochemie, 8, 319, 1930.

Aluminium.

1. Nachweis mit Morin[1]).

Der Farbstoff des Gelbholzes, das Morin ($C_{15}H_{10}O_7 \cdot 2H_2O$), ein Tetraoxyflavanol von der Formel



liefert mit Aluminiumsalzen in neutraler oder essigsaurer Lösung eine intensiv grüne Fluorescenz, welche von einem neutralen, kolloidgelösten Aluminiumsalz des Morins [$Al(C_{15}H_9O_7)_3$] herrührt[2]).

Ausführung. Um Aluminium neben anderen Metallen nachzuweisen, welche mit Morin Farb- oder Niederschlagsreaktionen liefern, wird die zu prüfende Lösung mit Kalilauge gefällt, 1 Tropfen des Filtrates auf einer schwarzen Tüpfelplatte mit 2n-Essigsäure bis zur sauren Reaktion und dann mit einem Tropfen Morinlösung versetzt. Die Anwesenheit von Aluminium ist an dem Auftreten einer grünen Fluorescenzfarbe zu erkennen, welche bei kleinen Aluminiummengen zweckmäßig mit einem mit 1n-Kalilauge ausgeführten Blindversuch verglichen wird.

Erfassungsgrenze: 0,2 γ Aluminium[3]).

Grenzkonzentration: 1:250000.

Reagenzien: 1. Gesättigte Lösung von Morin in Methylalkohol.
2. 2n-Kalilauge.
3. 2n-Essigsäure.

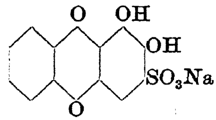
[1]) FR. GOPPELSROEDER, Z. anal. Ch. 7, 195. 1867. E. EEGRIWE, Z. anal. Ch. 76, 440. 1929.

[2]) E. SCHANTL, Mikrochemie 2, 174. 1924.

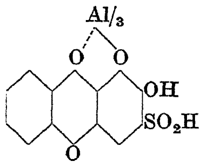
[3]) E. SCHANTL (l. c.) konnte im Institute von Prof. F. EMICH-Graz bei Beobachtung im Dunkelraume unter Verwendung von Bogenlampenlicht und des Luminoskopes von M. TSWETT (Z. physikal. Ch. 36, 450. 1901) noch eine Erfassungsgrenze von 0 0001 γ Aluminium erreichen.

2. Nachweis mit Alizarinsulfosäure (Alizarin S)[1]).

Aluminiumsalze liefern in ammoniakalischer Lösung mit Alizarin S



einen roten Niederschlag, welches wahrscheinlich ein inneres Komplexsalz des Aluminiums ist, dem die Formel



zukommen dürfte. Der in ammoniakalischer Lösung gebildete Farblack ist gegen verdünnte Essigsäure beständig, während die durch Alkalien bewirkte Violettfärbung der überschüssigen Alizarinsulfosäure beim Ansäuern unter Rückbildung des gelben Farbstoffes verschwindet.

Ausführung. 1 Tropfen der alkalischen Lösung wird mit einem Tropfen Alizarin S versetzt, hierauf Essigsäure bis zum Verschwinden der Violettfärbung und dann noch ein weiterer Tropfen Essigsäure zugefügt. Je nach der Aluminiummenge entsteht ein roter Niederschlag bzw. eine ebensolche Färbung, die bei längerem Stehen an Stärke zunimmt.

Sind kleine Aluminiummengen nachzuweisen, so wird zweckmäßig ein Blindversuch mit einem Tropfen 1n-Natronlauge ausgeführt und die Färbung desselben mit der der Probelösung verglichen.

Erfassungsgrenze: 0,65 γ Aluminium.

Grenzkonzentration: 1:77000.

Reagenzien: 1. 0,1proz. Lösung von alizarinsulfosaurem Natrium.
2. 1n-Natronlauge; dieselbe ist in einer Jenaer Flasche aufzubewahren und darf bei der Anstellung eines Blindversuches keine oder nur minimale Rosafärbung liefern.

[1]) F. W. Atack, J. Soc. chem. Ind. 34, 936. 1915; Chem. Ztrblt. 1915 I 176. K. Heller und P. Krumholz, Mikrochemie 7, 221. 1929.

Nachweis des Aluminiums neben anderen Ionen.

Eisen, Kobalt und Kupfersalze liefern mit Alizarin ebenfalls zum Teil säurebeständige Lacke und müssen daher vor Anstellung des Aluminiumnachweises entfernt werden. Dies geschieht zweckmäßig durch Fällung derselben als Hydroxyde mittels Natronlauge, wobei Aluminium als Aluminat in Lösung bleibt.

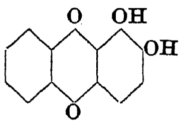
Zinksalze stören nicht; Erdalkalisalze liefern in größerer Konzentration gleichfalls rote Alizarinverbindungen, was beim Aluminiumnachweis zu beachten ist.

Zur Fällung der Hydroxyde soll höchstens normale Natronlauge und diese in nicht zu großem Überschuß verwendet werden, da die Lauge fast immer aluminiumhaltig ist und daher einen Aluminiumgehalt der Probe vortäuschen kann. Um Irrtümer sicher zu vermeiden, wird mit der zur Fällung verwendeten Lauge ein Parallelversuch ausgeführt.

Chromate stören durch ihre Eigenfärbung, immerhin ist 2 γ Aluminium neben der 120fachen Menge Chrom unter gleichzeitiger Ausführung eines Parallelversuches mit 1proz. Chromatlösung deutlich zu erkennen.

3. Nachweis mit Alizarin[1]).

Gewisse organische Farbstoffe, sog. Beizenfarben, bilden häufig mit Metalloxyden intensiv gefärbte Verbindungen, die sog. Farblacke; das Alizarin



ein derartiger Beizenfarbstoff aus der Gruppe der Oxanthrachinone, ist zur Lackbildung mit einer Anzahl von Metalloxyden befähigt. Im Alizarin ist es offenbar die der Carbonylgruppe benachbarte Hydroxylgruppe, welche mit dem Lackbildungsvermögen im Zusammenhange steht.

Die Bildung des intensiv rot gefärbten Aluminiumlackes des Alizarins kann zu einem empfindlichen Nachweis des Aluminiums dienen, welcher unter geeigneten Versuchsbedingungen auch bei Anwesenheit anderer lackbildender Metalloxyde durchgeführt werden kann.

Die bei der Einwirkung von Alizarin auf Aluminiumhydroxyd entstehenden rotgefärbten Produkte besitzen keine definierte Zusammen-

---

[1]) F. Feigl und R. Stern, Z. anal. Ch. 60, 9. 1921.

setzung; es handelt sich hierbei offenbar um Adsorptionsverbindungen analoger Art, wie sie beim Nachweis von Magnesium (vgl. S. 245) zur analytischen Verwertung gelangen.

Ausführung. Auf Alizarinpapier wird 1 Tropfen der Probelösung gebracht und über ein Schälchen mit Ammoniak gehalten, bis der Tüpfelfleck eine (von dem Ammoniumsalz des Alizarins herrührende) violette Farbe annimmt.

Sind größere Aluminiummengen vorhanden, so ist die angetüpfelte Stelle schon jetzt himbeerrot gefärbt. Wird das Papier nun im Trockenschrank getrocknet, so verschwindet die vom Ammonalizarinat herrührende Violettfärbung, da dasselbe beim Erwärmen in Ammoniak und Alizarin zerfällt, während die rote Farbe des Aluminiumlackes nun deutlich hervortritt.

Erfassungsgrenze: 0,15 γ Aluminium.

Grenzkonzentration: 1 : 333 000.

Reagenzien: 1. Alizarinpapier. Quantitatives Filtrierpapier wird mit einer gesättigten alkoholischen Lösung von Alizarin getränkt, getrocknet und gut verschlossen aufbewahrt.

2. Ammoniak.

Nachweis von Aluminium neben anderen Metallen der Schwefelammon-Gruppe.

Außer Aluminium geben noch Eisen, Chrom, Uran und Mangan farbige Alizarinlacke; zwar findet in manchen Fällen (vgl. S. 223) nach dem Auftragen eines Lösungstropfens auf das Papier eine kapillare Trennung der Lösungsbestandteile statt, so daß die verschiedenen Metallacke des Alizarins in verschiedenen Zonen entstehen, doch ist dieses Verfahren mit Ausnahme der Aluminium-Uran-Trennung nur innerhalb bestimmter Konzentrationsintervalle brauchbar. Hingegen läßt sich der Umstand verwerten, daß das Aluminium im Gegensatz zu anderen Ionen der sog. Schwefelammongruppe mit Kaliumferrocyanid keine unlösliche Verbindung liefert; wird diese Fällung als Tropfenreaktion auf einem mit Kaliumferrocyanid imprägnierten Filtrierpapier vorgenommen, dann erfolgt kapillare Wanderung des unverbrauchten Aluminiums in eine um den Niederschlagsfleck entstehende Rand- (bzw. Wasser-) Zone und das Aluminium kann dortselbst durch die Alizarinreaktion erkannt werden.

Ausführung. Auf Kaliumferrocyanidpapier wird ein kleiner Tropfen der neutralen oder schwach sauren Probelösung gebracht. Während alle anderen Ionen durch Kaliumferrocyanid als unlösliche Ferrocyanide gefällt und am Papier fixiert werden, bleibt das Aluminium in Lösung und breitet sich mit dem Wasser auch außerhalb des Metallferrocyanidfleckes aus. Durch Aufbringen eines weiteren Tropfens Wasser auf die Mitte des Fleckes wird das Aluminium zum großen Teil in die äußere Zone gespült. (S. Farbtafel I, Fig. 9.)

Wird nun mit einem Tropfen Alizarin angetüpfelt, über Ammoniak gehalten und getrocknet, so erscheint um den Fleck der unlöslichen Ferrocyanide herum ein roter Ring des Alizarin-Aluminiumlacks. Um dessen Anwesenheit deutlicher sichtbar zu machen, empfiehlt es sich, das Papier nach beendeter Reaktion etwa 2 Minuten in heißes Wasser zu legen, wodurch die Metallferrocyanide zum Teil weggeschwemmt werden und etwa verdeckter Aluminiumlack hervortritt.

Nach der angegebenen Vorschrift wurden folgende Erfassungsgrenzen für den Aluminiumnachweis neben wechselnden Mengen anderer Metalle erhalten:

4 γ Al	neben	800 γ Fe.
3 γ „	„	300 γ Fe + 750 γ Cr.
1,4 γ „	„	3912 γ Mn.
0,6 γ „	„	60 γ Fe + 372 γ Mn.
0,6 γ „	„	30 γ Fe + 180 γ Zn.
0,1 γ „	„	30 γ Zn + 20 γ Mn.
0,5 γ „	„	100 γ U.
0,6 γ „	„	30 γ Fe + 72 γ Co.

Bezüglich des Nachweises von Aluminium neben anderen Metallen sei noch folgendes bemerkt:

Beim Nachweis von Aluminium neben viel Eisen kann der Fall eintreten, daß die vom Tropfen erfaßte Kaliumferrocyanidmenge im Papier nicht ausreicht, um alles Eisen zu binden, daß also beim Auftragen von Wasser unverändertes Ferrichlorid weiterwandert und sich neuerlich umsetzt, wodurch sich der Berlinerblaufleck ausdehnt und die Erkennung des Aluminiums erschwert. Es sollen daher so kleine Tropfen der Probelösung verwendet werden, daß der durch sie erzeugte Fleck einen Durchmesser von höchstens 5 mm besitzt. Zweckmäßig ist auch ein Vergleichstüpfeln mit einer Eisenlösung auf dem gleichen Papier und gleiche Behandlung der entstehenden Flecke, wonach dann Unterschiede deutlich wahrnehmbar sind.

Beim Nachweis von Aluminium neben Uran ist zu beachten, daß der Uranylferrocyanidfleck sich infolge seiner schleimigen Beschaffenheit beim Antüpfeln mit Wasser weiter ausbreitet (insbesonders, wenn wenig Uran zugegen ist) und dadurch bei kleinen Aluminiummengen die Erkennung des Alizarinlackes erschwert. In solchen Fällen empfiehlt es sich, nach der Alizarinbehandlung das Filtrierpapier in eine Ammoncarbonatlösung zu tauchen, wodurch das Uranylferrocyanid gelöst und der Tonerdelack freigelegt wird.

Handelt es sich um den Nachweis von wenig Aluminium neben viel Eisen und Chrom, dann empfiehlt sich die Anstellung eines Kontrollversuches, der so auszuführen ist, daß man das Kaliumferrocyanidpapier außer mit der Versuchslösung noch mit einer aluminiumfreien Eisen-Chromlösung antüpfelt, nach der Alizarinbehandlung etwa 1 Minute in heißes Wasser legt und dann trocknet. Hierbei wird das Papier durch das Weglösen von Kaliumferrocyanid weiß und der Tonerdelack deutlich sichtbar, während die Kontrollflecken gar keine oder eine nur sehr schwache Veränderung zeigen, was darauf beruht, daß das Chromferrocyanid, welches den Tonerdelack verdeckt, weggewaschen wird. Bezüglich der Zusammensetzung der Kontrollösung wäre eigentlich zu verlangen, daß ihr Gehalt an Eisen und Chrom, namentlich an letzterem, dem der Versuchslösung gleich kommt; es hat sich jedoch gezeigt, daß eisen- und chromhaltige Lösungen, deren Zusammensetzung innerhalb weiter Grenzen schwankt, für den in Rede stehenden Zweck herangezogen werden können.

Nachweis von Aluminium neben Uran durch kapillare Trennung.

Uransalze bilden mit Alizarin einen blauen Lack; bringt man einen Tropfen einer aluminium- und uranhaltigen Lösung auf mit Alizarin imprägniertes Filtrierpapier, so entsteht im Zentrum des Tüpfelfleckes der blaue Uranlack, während das Aluminium weiter wandert und nach Entwicklung mit Ammoniak als Tonerdelack in Form eines roten Ringes um den blauen Uranfleck erscheint. Je nach dem Aluminiumgehalt ist dieser Ring von verschiedener Breite, und es lassen sich auf diese Weise neben der 200fachen Uranmenge noch 0,1 γ Aluminium erkennen.

Nachweis von Aluminium neben Kobalt und Nickel.

0,1 γ Aluminium sind noch neben 0,014 mg Kobalt oder Nickel durch die Bildung des Tonerdelackes ohne weiteres erkennbar. Größere Mengen

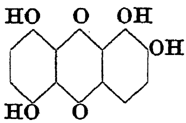
der genannten Metalle beeinträchtigen die Empfindlichkeit des Aluminiumnachweises teils durch die Bildung farbiger Lacke, teils durch die Entstehung farbiger Amminsalze; in solchen Fällen empfiehlt sich folgendermaßen zu verfahren:

Ausführung. 1 Tropfen der Probelösung wird auf Alizarinpapier gebracht, über Ammoniak gehalten, getrocknet und hierauf in heiße n/100-Salzsäure gelegt; hierdurch wird eine durch Lackbildung von Kobalt bzw. Nickel oder Amminsalzbildung bewirkte Färbung zum Verschwinden gebracht und der Tonerdelack kann dann nach abermaligem Entwickeln über Ammoniak sichtbar gemacht werden. Auf diese Weise sind noch 0,9 γ Aluminium neben 0,12 mg Kobalt erkennbar.

Beryllium.

Nachweis mit Chinalizarin[1]).

Eine schwach alkalische Berylliumlösung färbt sich auf Zusatz von wenigen Tropfen einer verdünnten Lösung von Chinalizarin



(1, 2, 5, 8-Tetraoxyanthrachinon) in Alkohol oder Alkali kornblumenblau. Fügt man die Farbstofflösung hingegen zu verdünnter Lauge, so tritt nur die dem Farbstoff eigentümliche Violettfärbung auf, die sich von dem Blau der Berylliumlösung scharf unterscheidet; bei kleinen Mengen von Beryllium empfiehlt sich daher die Anstellung einer Blindprobe mit reiner Natronlauge; auf dem weißen Untergrund einer Tüpfelplatte ist dann auch eine von Berylliumspuren bewirkte Umfärbung deutlich zu erkennen.

Die Zusammensetzung der bei der Farbreaktion entstehenden Berylliumverbindung ist bisher noch nicht bekannt; möglicherweise entsteht hierbei eine Innerkomplexverbindung zwischen Chinalizarin und Beryllium.

Der Berylliumnachweis mittels Chinalizarin wird durch Ammonsalze beeinträchtigt; diese müssen daher vorher entfernt werden.

---

[1]) H. Fischer, Z. anal. Ch. 73, 54. 1928.

Aluminium- sowie Blei-, Zink- und Antimonsalze stören nicht. Die farbigen Lösungen von Kupfer- oder Nickelsalzen lassen sich durch Zusatz von Kaliumcyanid unter Komplexsalzbildung entfärben; in Kobaltlösungen entsteht auf Kaliumcyanidzusatz das hellgelbe, lösliche Kaliumkobalticyanid ($K_3[Co(CN)_6]$), welches die Erkennung der blauen Chinalizarinverbindung nicht beeinträchtigt.

Magnesium liefert mit Chinalizarin gleichfalls eine blau gefärbte Verbindung, die zum Nachweis von Magnesium dienen kann (vgl. S. 242). Unter Berücksichtigung des verschiedenen Verhaltens der Magnesium- und der Beryllium-Chinalizarinverbindung gegenüber Oxydationsmitteln (vgl. später) läßt sich Beryllium auch neben Magnesium einwandfrei erkennen.

Ausführung. 1 Tropfen der zu prüfenden Lösung wird auf der Tüpfelplatte mit einem Tropfen einer frisch bereiteten Lösung von Chinalizarin in Natronlauge versetzt; bei kleinen Berylliummengen genügt Zusatz einer gesättigten alkoholischen Lösung des Farbstoffes, die vorrätig gehalten werden kann (und etwa 0,005 % Chinalizarin enthält) und nachträgliche Zugabe eines Tropfens von verdünntem Ammoniak oder Natronlauge. Eine Blaufärbung (Blindversuch!) zeigt die Anwesenheit von Beryllium an.

Erfassungsgrenze: 0,14 γ Beryllium.

Grenzkonzentration: 1 : 353000.

Reagenzien: Gesättigte, alkoholische Lösung von Chinalizarin oder eine frisch bereitete Lösung von 0,05 g Chinalizarin in 100 cm³ $^{n}/_{10}$ Natronlauge.

Nachweis von Beryllium neben Magnesium.

Magnesiumsalze liefern nach Zusatz einer alkalischen Lösung von Chinalizarin einen blauen Niederschlag bzw. eine ebensolche Färbung; es handelt sich hierbei wahrscheinlich um die Bildung einer Adsorptionsverbindung zwischen Farbstoff und Magnesiumhydroxyd (vgl. S. 242), die zum Unterschied von der Berylliumverbindung (die ein echtes Salz darstellen dürfte) gegenüber Hypobromit unbeständig ist. Unter Oxydation des Farbstoffes erfolgt vollständige Entfärbung; da die blaue Berylliumverbindung unter den gleichen Bedingungen bestehen bleibt, läßt sich Beryllium neben Magnesium folgendermaßen erkennen:

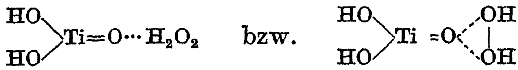
Ausführung. 1 Tropfen der magnesium- und berylliumhaltigen Lösung wird auf der Tüpfelplatte mit 2 Tropfen einer 0,05proz. Lösung von Chinalizarin in Natronlauge versetzt und 1 cm³ gesättigtes

Bromwasser hinzugefügt. Die ursprünglich tiefblaue Lösung verblaßt, bleibt aber je nach dem Berylliumgehalt dauernd blau, während eine Vergleichslösung, die nur Magnesium enthält, gänzlich entfärbt wird.

Titan.

1. Nachweis mit Wasserstoffsuperoxyd[1]).

Wasserstoffsuperoxyd ruft in sauren Titanlösungen eine Gelbfärbung hervor, welche von einer Additionsverbindung zwischen Metatitansäure und Wasserstoffsuperoxyd[2])



(Metatitansäure-peroxydhydrat) herrührt.

Fluoride verhindern den Eintritt der Reaktion, große Mengen von Acetaten, Nitraten, Chloriden und Bromiden, sowie farbige Ionen beeinträchtigen dieselbe.

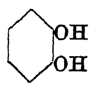
Chromate, Vanadate, Molybdate sowie Cersalze dürfen nicht zugegen sein, da dieselben mit Wasserstoffsuperoxyd ebenfalls Farbreaktionen liefern.

Ausführung. Auf der Tüpfelplatte wird 1 Tropfen der salz- oder schwefelsauren Lösung mit einem Tropfen Wasserstoffsuperoxyd versetzt. Je nach der Titanmenge entsteht eine mehr oder weniger intensive Gelbfärbung.

Erfassungsgrenze: 2 γ Titan.
Grenzkonzentration: 1:25000.
Reagenzien: 3proz. Wasserstoffsuperoxyd.

2. Nachweis mit Brenzkatechin[3]).

Brenzkatechin



ruft in neutralen (bzw. hydrolysensauren) Lösungen von Titansalzen eine gelbrote Färbung hervor; die Zusammensetzung der hierbei entstehenden Verbindung ist nicht bekannt, möglicherweise handelt es sich

[1]) Schönn, Z. anal. Ch. 9, 330. 1870.
[2]) R. Schwarz und W. Sexauer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 500. 1927.
[3]) J. Piccard, Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 4343. 1909.

um eine Reduktion des Titans und eine daranschließende Verbindung des dreiwertigen Titans mit Brenzkatechin.

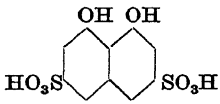
Größere Mengen freier Mineralsäure verhindern die Reaktion; Alkalihydroxyde und Carbonate setzen die Empfindlichkeit des Nachweises herab. Eisen(III)-salze dürfen nicht zugegen sein, da sie gleichfalls mit Brenzkatechin farbige Verbindungen liefern.

Ausführung. Auf ein mit Brenzkatechin imprägniertes Filtrierpapier wird 1 Tropfen der schwefelsauren Probelösung aufgetragen. Je nach der Menge an Titan entsteht ein mehr oder weniger intensiver gelbroter Fleck.

Erfassungsgrenze: 2,7 γ Titan.
Grenzkonzentration: 1:19000.
Reagenzien: 10proz. wäßrige Brenzkatechinlösung (frisch bereitet).

3. Nachweis mit Chromotropsäure[1]).

Das Natriumsalz der sog. Chromotropsäure (1, 8-Dioxynaphthalin-3,6-disulfosäure)



bildet mit salzsauren und schwefelsauren, nicht aber größere Mengen Salpetersäure enthaltenden Lösungen von Titansalzen, sowie mit Titanhydroxyd und Titansäure eine braunrote Färbung; die Zusammensetzung der hierbei entstehenden Verbindung ist noch nicht bekannt.

Ausführung. Je 1 Tropfen Probelösung und Chromotropsäurelösung werden auf dem Filtrierpapier oder auf einer Tüpfelplatte vereinigt; es entsteht ein rotbrauner Fleck bzw. eine ebensolche Färbung der Lösung. (S. Farbtafel I, Fig. 7.)

Erfassungsgrenze: 5 γ TiO_2.
Grenzkonzentration: 1:10000.
Reagenzien: 5proz. Lösung von Chromotropsäure.

Nachweis von Titan neben anderen Elementen[2]).

Ein besonderes Verfahren ist anzuwenden, wenn Titan nicht in reiner Lösung vorliegt, da die Chromotropsäure auch mit der Lösung anderer

[1]) K. A. Hofmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 2480. 1912.
[2]) N. A. Tananaeff und G. A. Panschenko, Z. anorg. Ch. **150**, 163. 1926.

Metallsalze reagieren kann. Eisen(III)-salze geben eine intensiv grüne, Uranylsalze eine braune Färbung; diese Färbungen können leicht durch Zusatz einer salzsauren Zinnchlorürlösung zum Verschwinden gebracht werden, infolge der Reduktion zu Ferro- bzw. Uranosalzen, die mit Chromotropsäure nicht mehr reagieren. Dissoziierbare Quecksilbersalze geben auf Filtrierpapier einen gelben, Silbersalze einen schwarzen Fleck, wenn eine Tüpfelreaktion mit Chromotropsäure angestellt wird. Die Anwesenheit von Quecksilber- und Silbersalzen stört den Nachweis von Titan wenig, da ein positiver Ausfall der Titan-Chromotropsäurereaktion trotzdem deutlich wahrnehmbar ist; das gleiche gilt übrigens für Eisen(III)-salze, indem sich die durch sie bewirkte grüne Färbung zur Außenseite verschiebt und in der Mitte des Tüpfelfleckes der vom Titan herrührende braunrote Fleck erscheint. Bei Unkenntnis anderer in der Probelösung enthaltener Metalle empfiehlt sich nachstehendes Verfahren:

Ausführung. Man versetzt einen großen Tropfen der zu prüfenden Lösung auf dem Uhrglase mit Zinnchlorür, wobei ein großer Überschuß zu vermeiden ist. Der sich bildende Niederschlag ballt sich bei gelindem Erwärmen in dichten Klümpchen zusammen. Man tüpfelt auf das Filtrierpapier einen Tropfen Chromotropsäurelösung, dann einen Tropfen der durchsichtigen, zu prüfenden Lösung; ist Titan anwesend, so erscheint ein roter Fleck. Man kann auch den Niederschlag mit der Lösung so auf das Filtrierpapier bringen, daß der Niederschlag in der Mitte bleibt, während die Lösung im Papier weiterwandert. Feuchtet man dann eine Zone mit der Chromotropsäurelösung an, so erscheint ein roter Kreis.

Nachweis von Titan in Mineralien[1]).

Zum Nachweis von Titan in Mineralien (Rutil, Kaolin, Monazit usw.) wird ein Stückchen (von der Größe eines Stecknadelkopfes) fein zerrieben und mit der 3—4fachen Menge Kaliumbisulfat vermischt auf einem Platindeckel verschmolzen. Die Schmelze wird auf ein Uhrglas übertragen, mit wenig Wasser verrieben und auf ein mit Chromotropsäurelösung imprägniertes Filtrierpapier gebracht. War Titan zugegen, so erscheint je nach dessen Menge eine rosenrote bis braunrote Färbung.

Noch empfindlicher ist der Titannachweis, wenn man zur ganzen Masse auf dem Uhrglas einen Tropfen einer salzsauren Zinnchlorürlösung und hierauf einige Tropfen Chromotropsäurelösung bringt. Bei

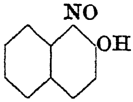
[1]) N. A. Tananaeff, l. cit.

Anwesenheit von Titan färbt sich dann sowohl die Lösung als auch die im Wasser nicht gelösten Stückchen rot.

Zirkon.

1. Nachweis mit β-Nitroso-α-naphthol[1]).

Sowohl α-Nitroso-β-naphthol,



als auch die oben angeführte isomere Verbindung geben in alkoholischer Lösung mit Zirkonsalzen unlösliche farbige Komplexsalze von der Bruttoformel $[C_{10}H_6O_2N]_2ZrO$. Das Zirkonsalz der α-Nitrosoverbindung ist grüngelb, das der isomeren β-Verbindung intensiv rot. Fügt man eine alkoholische Lösung von β-Nitroso-α-naphthol zu einer salzsauren Zirkonlösung, so erhält man eine intensive Rotfärbung ohne Niederschlag; dieser flockt erst auf Zusatz von Natriumacetat aus. Der Nachweis gelingt auch in stark salzsaurer Lösung. Bei Gegenwart von Sulfaten oder Fluoriden wird infolge Bildung komplexer Zirkonschwefelsäure bzw. komplexer Fluoride die Reaktion mit Nitrosonaphthol verhindert.

Ausführung. Auf trockenes, mit einer alkoholischen Lösung von β-Nitroso-α-naphthol durchtränktes Filtrierpapier wird 1 Tropfen der salzsauren Probelösung aufgetragen; je nach der vorhandenen Zirkonmenge entsteht auf dem gelbbraunen Papier ein mehr oder weniger intensiv roter Fleck, der beim Antüpfeln mit verdünnter Säure deutlich hervortritt[2]).

Erfassungsgrenze: 0,2 γ Zirkon.
Grenzkonzentration: 1 : 250 000.
Reagenzien: 1. 2proz. Lösung von β-Nitroso-α-naphthol.

Herstellung von β-Nitroso-α-naphthol[3]).

100 g α-Naphthol und 100 g wasserfreies Chlorzink werden in 600 cm^3 Alkohol gelöst. In die siedende Lösung wird eine wäßrige Lösung von 50 g Natriumnitrit einfließen gelassen und das Ganze noch 2—3 Stunden am Rückflußkühler im lebhaften Sieden erhalten. Nach dem Abkühlen wird das ausgeschiedene rote Zinksalz abfiltriert, mit wenig kaltem Alkohol nachgewaschen, in Wasser suspendiert und nach Zusatz von Salzsäure die freie Nitrosoverbindung ausgeschieden. Diese wird ab-

1) J. Bellucci und G. Savoia, Chem. Ztrblt. 1924 I 2537.
2) Nach Versuchen von Herrn E. Leinweber.
3) R. Henriques und J. Ilinsky, Ber. Dtsch. chem. Ges. 18, 706. 1885.

gesaugt, gründlich mit kaltem Wasser nachgewaschen und hierauf mit einer Lösung von 30 g Kalilauge in 300 cm³ Alkohol digeriert. Hierauf wird vom β-Nitrosonaphthol-kalium abfiltriert, der Niederschlag mit Alkohol gewaschen, in heißem Wasser gelöst und mit Salzsäure das freie β-Nitroso-α-naphthol ausgefällt. Gelbe oder gelbgrüne Nadeln vom Fp. 147°—148°.

2. Nachweis mit Alizarin[1]).

Zirkonsalze liefern in saurer Lösung auf Zusatz einer alkoholischen Lösung von Alizarin (analog verhalten sich auch einige andere Polyoxyanthrachinone) einen rotbraunen bis dunkelvioletten Niederschlag, dessen Bildung durch Erwärmen beschleunigt wird. Die Zusammensetzung des entstehenden Niederschlages ist nicht sichergestellt[2]).

Der Nachweis wird durch die Anwesenheit von Fluoriden, Sulfaten, Phosphaten und organischen Oxysäuren, ferner auch durch Molybdate und Wolframate verhindert bzw. beeinträchtigt, da die genannten Verbindungen infolge Komplexsalzbildung die Konzentration der Zirkonionen weitgehend herabsetzen.

Die nachstehende Ausführung[3]) gestattet den Nachweis von Zirkon neben Beryllium-, Aluminium-, Titan- und Thoriumsalzen[4]).

Ausführung. | 1 Tropfen der tunlichst neutralen Probelösung wird im Mikrotiegel mit einem Tropfen einer alkoholischen Alizarinlösung versetzt und einmal aufgekocht, wobei Zirkon, sowie die anderen genannten Metalle rote bis violette Färbungen liefern. Hierauf wird

[1]) I. H. de Boer, Chem. Weekbl. 21, 404. 1924; Chem. Ztrblt. 1925 I 133.

[2]) Nach Untersuchungen mit Herrn E. Rajmann ist die Farbe des Niederschlages von der Alizarinmenge abhängig; so liefert 1 Mol Alizarin mit 2 oder mehr Molen Zirkon einen violetten, mit weniger als 2 Molen Zirkon einen rotbraunen Niederschlag; diese Grenze ist merklich scharf. Es ist fraglich, ob es sich bei diesen Körpern, die einen wechselnden Zirkongehalt besitzen, lediglich um lockere (Adsorptions-) Verbindungen zwischen Zirkonhydroxyd, bzw. basischen Zirkonsalzen und Alizarin handelt, oder ob daneben auch Salzbildung erfolgt. Für die erste Annahme spricht der Umstand, daß die getrockneten Körper bei Behandlung mit Äther den Farbstoff verlieren, für die zweite Annahme die Tatsache, daß die Farbänderung gerade beim stöchiometrischen Verhältnis 1:2 einsetzt und daß die violetten Körper die Farbe der Alkalisalze der Oxyanthrachinone aufweisen.

[3]) Nach Versuchen von Herrn E. Rajmann.

[4]) Nach F. Pavelka (Mikrochemie 4, 199. 1924) können durch Aufbringen von je einem Tröpfchen reiner Salzlösungen auf mit Alizarin imprägniertem Papier und Räuchern über Ammoniak erkannt werden:

0,18 γ Titan (1:166000); rotvioletter Fleck.
0,29 γ Zirkon (1:103000); himbeerroter Fleck.
0,24 γ Thorium (1:125000); violetter Fleck.

mit einem Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt. Bei dieser Acidität bleibt nur die Zirkonverbindung bestehen, und zwar ist viel Zirkon durch eine intensive Rotviolettfärbung und Niederschlag, wenig Zirkon durch rotbraune Flocken erkenntlich.

Erfassungsgrenze: 0,5 γ Zirkon.
Grenzkonzentration: 1:100000.

Nach dem angegebenen Verfahren können noch erkannt werden:
1,6 γ Zirkon neben der 500fachen Menge Aluminium.
1 γ Zirkon neben der 500fachen Menge Thorium.

Reagenzien: 1. Alkoholische Alizarinlösung.
Eine alkoholische Lösung des käuflichen Alizarins wird tropfenweise mit verdünnter Salzsäure bis zum Auftreten der rein gelben Farbe versetzt, mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnt und filtriert.
2. 1n-Salzsäure.

Uran.

1. Nachweis mit Kaliumferrocyanid[1]).

Zusatz von Kaliumferrocyanid ($K_4[Fe(CN)_6]$) bewirkt in essigsauren oder neutralen Uranylsalzlösungen die Ausfällung eines rotbraunen Niederschlages, in sehr verdünnten Lösungen die Entstehung einer ebensolchen Färbung von Uranylkalium- bzw. von Uranylferrocyanid.

Bei Abwesenheit von Ferri- und Kupfersalzen, welche gleichfalls farbige Ferrocyanide liefern, ist die angeführte Reaktion eindeutig, doch kann (siehe unten) durch geeignete Maßnahmen Uran mittels Kaliumferrocyanid auch neben den genannten Metallen erkannt werden.

Ausführung. Auf Filtrierpapier, das mit Kaliumferrocyanid imprägniert ist, wird 1 Tropfen der schwachsauren Probelösung gebracht oder nacheinander je 1 Tropfen der Probelösung und Kaliumferrocyanid aufgetragen. Je nach der Uranmenge erscheint ein mehr oder weniger intensiver brauner Fleck.

Erfassungsgrenze: 0,92 γ Uran.
Grenzkonzentration: 1:54000.

Nachweis von Uran neben Eisen.

Wenn der Eisenüberschuß kein allzu großer ist, läßt sich das Uran nachweisen, indem man den auf Kaliumferrocyanidpapier erzeugten

[1]) N. A. Tananaeff und G. A. Patschenko, Z. anorg. Ch. 150, 164. 1926.

Fleck mit Wasser übertüpfelt. Die Uranfällung breitet sich hierbei infolge ihrer schleimigen Beschaffenheit stärker aus als die Eisenfällung und tritt als brauner, gezackter Ring über den Rand des Berlinerblauflecks hinaus. In den Fällen, in denen das Mengenverhältnis der Komponenten diesen Nachweis nicht ermöglicht, kann man den Umstand ausnützen, daß durch Alkali gefällte Uranate in Ammoncarbonat unter Bildung von Doppelcarbonaten (z. B. $Na_4[UO_2(CO_2)_3]$) löslich sind und sich in dieser Lösung nach Ansäuern durch Salzsäure in üblicher Weise das Uran erkennen läßt.

Ausführung. Man bringt 1 Tropfen starken Ammoniaks auf ein Filtrierpapier; noch ehe derselbe ganz eingesaugt ist, wird 1 Tropfen der Versuchslösung hinzugefügt und mit einem Glasstab verrührt. Dann trocknet man, tüpfelt mit Ammoncarbonatlösung und rührt mit einem Glasstab derart, daß alle Teile des Flecks mit Ammoncarbonat in Berührung kommen. Nach abermaligem Trocknen wird rings um den Fleck, aber ohne ihn zu berühren (um nachher beim Aufbringen von Kaliumferrocyanid die Bildung von Berlinerblau zu vermeiden), mit verdünnter Salzsäure und dann erst mit Kaliumferrocyanid getüpfelt. Die Braunfärbung tritt besonders deutlich an den dem ursprünglichen Fleck zugewandten Randteilen der Salzsäurekreise auf und erstreckt sich bis zu den durch ihr Übereinandergreifen erhaltenen Schnittpunkten, so daß eine sternartige Zeichnung entsteht.

Nachweis neben Eisen und Kupfer[1]).

Der Nachweis von Uran mittels Kaliumferrocyanid kann auch bei Anwesenheit von Ferri- und Cuprisalzen durchgeführt werden, wenn diese Metalle in die mit Kaliumferrocyanid nicht reagierende Ferro- bzw. Cuproform übergeführt sind; die gelingt mittels KJ gemäß

$$Cu^{\cdot\cdot} + 2\,J' = CuJ + J$$
$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + J' = Fe^{\cdot\cdot} + J.$$

Wird das freigemachte Jod durch Thiosulfat entfärbt

$$J_2 + Na_2S_2O_3 = Na_2S_4O_6 + 2\,NaJ,$$

so kann hernach mit Kaliumferrocyanid das Uran erkannt werden.

Ausführung. Auf Filtrierpapier wird 1 Tropfen einer konzentrierten Kaliumjodidlösung gebracht und nach Einsaugen der Lösung 1 Tropfen der Probelösung aufgetragen; es entsteht ein Jodfleck. Zur Ver-

[1]) N. A. Tananaeff und G. A. Patschenko, l. c.

vollständigung der Reduktion wird noch 1 Tropfen Kaliumjodid hinzugefügt und dann zur Entfernung des Jods 1 Tropfen Natriumthiosulfat aufgebracht. Auf den entfärbten Fleck wird 1 Tropfen Kaliumferrocyanid gegeben, worauf je nach der Uranmenge ein brauner Fleck oder ein mehr oder weniger intensiv gefärbter Kreis entsteht.

Nach meinen Erfahrungen ist es zweckmäßiger, die Reduktion zu Ferro- und Cuproion lediglich durch Natriumthiosulfat und auf der Tüpfelplatte durchzuführen

$$2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2S_2O_3'' = Fe^{\cdot\cdot} + S_4O_6''$$
$$2Cu^{\cdot\cdot} + 2S_2O_3'' = 2Cu_2^{\cdot\cdot} + S_4O_6''.$$

Hierbei wirkt gleichzeitig anwesendes Kupfer noch als Katalysator für die Reduktion des Eisens (vgl. S. 147).

Nachweis von Uran in Mineralien[1]).

Um Uran in Mineralien (z. B. Broeggerit, Samarkit u. dgl.) nachzuweisen, wird ein stecknadelgroßes Stückchen zerrieben und in der Oese eines Platindrahtes vor dem Lötrohr mit Soda oder Kalium-Natriumcarbonat aufgeschmolzen. Die erkaltete Schmelze wird auf einem Platintiegeldeckel mit Salzsäure zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit einem Tropfen Salzsäure befeuchtet, mit wenigen Tropfen Wasser ververdünnt und hernach der früher beschriebene Nachweis auf Uran angestellt.

Beim Tüpfelnachweis des Urans in Mineralien ist häufig auch die Anwesenheit von Titan zu berücksichtigen, welches mit Kaliumferrocyanid einen gelben Fleck erzeugt, welcher allmählich braun wird. In solchen Fällen empfiehlt es sich, einen Tropfen der Probelösung auf dem Uhrglas mit NH_3 zu vermischen, schwach zu erwärmen und mit Essigsäure anzusäuern, wobei das gebildete Uranylhydroxyd in Lösung geht, während Titanhydroxyd zurückbleibt. Nach Trennung der Lösung vom Bodenkörper, die zweckmäßig durch Zentrifugieren vorgenommen wird, kann die titanfreie Lösung auf Uran geprüft werden.

[1]) N. A. Tananaeff und G. A. Patschenko, l. c.

Cer.

1. Nachweis mit Wasserstoffperoxyd und Ammoniak[1]).

Cer(II)- und Cer(III)-salze werden durch Ammoniak und Wasserstoffperoxyd als gelbes bzw. rotbraunes Cerperhydroxyd[2]) $[Ce(OH)_3(OOH)]$ gefällt. Der Nachweis ist auch in einem Gemisch seltener Erden für Cer charakteristisch, jedoch bei Gegenwart von Eisen nicht verwendbar, weil die Farbe von Cerperhydroxyd dem des Ferrihydroxyds ähnlich ist. Obwohl die Umsetzung von Cersalzen mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd auch in tartrathaltigen Lösungen erfolgt, ist eine Maskierung der Ferrihydroxydfällung durch Tartrate nicht statthaft, weil dadurch auch die Fällung von Cer verhindert wird.

Bei Anwesenheit großer Mengen farbiger Ionen wird die Erkennung kleiner Cermengen erschwert.

Ausführung. In einem Mikroporzellantiegel wird je 1 Tropfen der Probelösung, Wasserstoffperoxyd und Ammoniak vereinigt und schwach erwärmt; bei Anwesenheit von Cer entsteht ein gelber Niederschlag bzw. eine Gelbfärbung.

Erfassungsgrenze: 0,35 γ Cer (in reiner $Ce_2(SO_4)_3$-Lösung).
Grenzkonzentration: 1:143000.
Reagenzien: 1. 3proz. Wasserstoffsuperoxyd.
2. Verdünntes Ammoniak.

2. Nachweis mit ammoniakalischer Silbernitratlösung[3]).

Auf neutrale Cerosalzlösungen wirkt eine ammoniakalische Silbernitratlösung in der Weise ein, daß Cerihydroxyd und elementares Silber entsteht.

$$Ce^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,OH' = Ce(OH)_3$$
$$Ce(OH)_3 + [AgNH_3]^{\cdot} + H_2O = Ce(OH)_4 + Ag + NH_4^{\cdot}.$$

Das ausgefällte Cerihydroxyd ist durch das gleichzeitig entstehende elementare Silber, mit dem es vermutlich eine Adsorptionsverbindung liefert, intensiv schwarz gefärbt.

Der Nachweis ist für die Erkennung von Cer in einem Gemisch mit anderen seltenen Erden eindeutig.

---

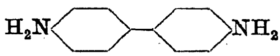
[1]) Lecoq de Boisbaudran, C. r. 100, 605. 1885; Chem. Ztrblt. 1885, 244.
[2]) L. Pissarjewsky, Z. anorg. Ch. 31, 359. 1900.
[3]) W. Biltz und F. Zimmermann, Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 4979. 1907.

Ausführung. Auf einem Uhrglas wird 1 Tropfen der neutralen Probelösung mit einem Tropfen einer ammoniakalischen Silbernitratlösung versetzt und gelinde erwärmt; je nach der Cermenge entsteht ein schwarzer Niederschlag bzw. eine Braunfärbung.

Erfassungsgrenze: 1 γ Cer.
Grenzkonzentration: 1:50000.
Reagenzien: Ammoniakalische Silbernitratlösung. Eine etwa 0,4 n-Silbernitratlösung wird mit soviel verdünntem Ammoniak versetzt, bis der zunächst entstehende Niederschlag gerade gelöst wird.

3. Nachweis mit Benzidin[1]).

Die organische Base Benzidin



kann durch eine Reihe von Oxydationsmitteln sowie durch autoxydable Stoffe in eine blaue, teilchinoide Verbindung übergeführt werden (vgl. S. 211). Hierzu ist auch das Cerihydroxyd, sowie das autoxydable Cerohydroxyd befähigt; dieser Umstand ermöglicht einen Tüpfelnachweis, der innerhalb eines Gemenges seltener Erden für Cer spezifisch ist.

Neben Mangan-, Kobalt-, Kupfer-, Silber- und Thalliumsalzen sowie neben Chromaten, die unter den Nachweisbedingungen gleichfalls Benzidin zu bläuen vermögen, ist die Benzidinreaktion nicht ausführbar; in solchen Fällen empfiehlt es sich, aus der neutralen oder schwach sauren Probelösung durch Flußsäure Cerofluorid (CeF_3) zu fällen und dieses mit Lauge und Benzidin zu tüpfeln.

Ausführung. 1 Tropfen der Probelösung wird auf Filtrierpapier gebracht, mit einem Tropfen Natronlauge und hernach mit einem Tropfen Benzidinlösung angetüpfelt; je nach dem Cergehalt der Lösung entsteht eine mehr oder weniger intensive Blaufärbung.

Erfassungsgrenze: 0,18 γ Cer.
Grenzkonzentration: 1:275000.
Reagenzien: 1. Verdünnte Natronlauge.
2. Benzidinlösung (vgl. S. 211).

Bezüglich des Nachweises von Cer neben Eisen sei noch folgender Versuch angeführt:

[1]) F. Feigl, Öster. Chem. Ztg. 22, 124. 1919.

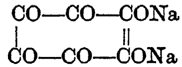
60 cm³ einer Cer(II)- und Eisen(III)-sulfat enthaltenden Lösung wurden mit Lauge versetzt, bis ein bleibender Niederschlag entstand, hierauf einige Tropfen Flußsäure zugegeben, aufgekocht und filtriert; der Niederschlag wurde einmal mit Wasser gewaschen, mit verdünnter Lauge übergossen und mit einer essigsauren Benzidinlösung angetüpfelt. Auf diese Weise konnten durch eine Blaufärbung noch 70 γ Cer neben 227,26 mg Eisen nachgewiesen werden, was einem Verhältnis Ce:Fe = 1:3232 entspricht.

C. Metalle der Ammoncarbonatgruppe.

Barium.

1. Nachweis mit Natriumrhodizonat[1]).

Eine wäßrige Lösung des Natriumsalzes der Rhodizonsäure



erzeugt in neutralen Bariumsalzlösungen einen rotbraunen Niederschlag von Bariumrhodizonat. In gleicher Weise reagieren mit Rhodizonat noch Strontium-, nicht aber Calciumsalze. Es kann jedoch unter geeigneten Bedingungen Barium auch bei Anwesenheit von Strontium nachgewiesen werden. Schwermetallsalze dürfen nicht zugegen sein, da diese zum Teil gleichfalls farbige Niederschläge liefern; die Verwendung der Rhodizonreaktion empfiehlt sich daher zur Erkennung von Barium innerhalb der Ammoncarbonat-(Erdalkali)-gruppe.

Ausführung. Auf Filtrierpapier wird 1 Tropfen der neutralen oder sauren Probelösung und hernach 1 Tropfen einer wäßrigen Lösung von Natriumrhodizonat aufgetragen; je nach der vorhandenen Bariummenge entsteht ein mehr oder weniger intensiv brauner oder rotbrauner Fleck.

Erfassungsgrenze: 0,25 γ Barium.
Grenzkonzentration: 1:200000.
Reagenzien: Wäßrige Lösung von Natriumrhodizonat[2]).

---

[1]) F. Feigl, Mikrochemie 2, 188. 1924.

[2]) Die Rhodizonsäure ist ziemlich schwierig und nur mit geringen Ausbeuten darstellbar; die ausführliche Beschreibung einer Methode, die zu reinen Produkten führt, gibt G. Gutzeit (Helv. Chim. Acta 12, 713. 1929).

Nachweis von Barium neben Strontium.

Strontiumsalze verhalten sich gegenüber Natriumrhodizonat wie Bariumsalze, doch unterscheidet sich das Strontiumsalz von der analogen Bariumverbindung durch sein Verhalten gegenüber verdünnter Salzsäure. Strontiumrhodizonat wird von verdünnter Salzsäure schon in der Kälte glatt gelöst, während die Bariumverbindung in ein unlösliches saures Salz übergeführt wird, das eine leuchtend rote Farbe (ähnlich wie Nickeldimethylglyoxim) besitzt. Bemerkenswert ist, daß geringe Mengen von in neutraler Lösung hergestelltem Bariumrhodizonat in der Eprouvette mit Salzsäure versetzt, scheinbar zum Verschwinden gebracht werden, da das rote Bariumsalz in feinster Verteilung entsteht und dadurch schwer erkennbar ist. Wird hingegen Bariumrhodizonat durch eine Tüpfelreaktion auf Filtrierpapier in Form eines braunroten Fleckes erzeugt und dieser mit verdünnter Salzsäure angetüpfelt, so geht die braune Farbe des Fleckes momentan in ein leuchtendes Rot über; vermutlich handelt es sich um eine Adsorption des gebildeten roten Bariumsalzes an Filtrierpapier, wodurch kleine Mengen des adsorbierten Stoffes deutlich sichtbar werden.

Entsteht demnach auf Filtrierpapier bei der Vereinigung eines Tropfens der Probelösung mit einem Tropfen Natriumrhodizonat kein brauner Fleck, so deutet dies auf Abwesenheit von Barium und Strontium. Entsteht ein brauner Fleck, so kann Barium oder Strontium oder es können beide Metalle gleichzeitig zugegen sein. Verschwindet dieser Fleck beim Antüpfeln mit verdünnter Salzsäure, so war lediglich Strontium zugegen, wird der braune Fleck hingegen rot, so beweist der Farbumschlag die Anwesenheit von Barium.

Erfassungsgrenze: 0,53 γ Barium
Grenzkonzentration: 1:94000 } neben der 53fachen Menge Strontium.

2. Nachweis durch induzierte Fällung von Bleisulfat[1]).

Bleisulfat löst sich bekanntlich in einer essigsauren Ammonacetatlösung unter Bildung komplexer Bleiacetate leicht auf. Wird eine solche Lösung, die freies Sulfation enthält, mit einem Bariumsalz versetzt, so fällt nicht nur Bariumsulfat aus, sondern zugleich auch eine beträchtliche Menge von Bleisulfat. Vermutlich handelt es sich um die Bildung von Adsorptionsverbindungen zwischen Bariumsulfat und Bleisulfat. Es wird demnach die Fällung von Bleisulfat durch die Bildung von Barium-

[1]) Nach Versuchen mit Herrn J. V. Tamchyna und Frl. L. Weidenfeld. Vgl. F. Feigl, Z. angew. Chemie 43, 550. 1930.

sulfat induziert, was zu einer Empfindlichkeitserhöhung der Bariumsulfatreaktion führt. Selbst in so verdünnten Bariumsalzlösungen, welche mit Schwefelsäure allein keinen sichtbaren Niederschlag mehr liefern, entsteht auf Zusatz einer essigsauren Lösung von Bleisulfat eine deutliche Trübung.

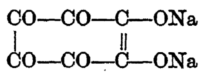
Ausführung. 1 Tropfen der neutralen oder schwach sauren Lösung wird auf einem Uhrglas mit einem Tropfen der Reagenslösung versetzt. Bei Anwesenheit von Barium entsteht eine mehr oder weniger intensive Trübung bzw. weiße Fällung.

Erfassungsgrenze: 0,4 γ Barium.
Grenzkonzentration: 1:125000.
Reagenzien: 2 cm³ einer 10proz. Bleiacetatlösung werden mit 2 cm³ 2n-Schwefelsäure vermischt und das gebildete Bleisulfat durch Zusatz von festem Ammonacetat in Lösung gebracht.

Strontium.

1. Nachweis mit Natriumrhodizonat[1]).

Von den Metallen der Erdalkaligruppe, Barium, Strontium und Calcium reagieren lediglich Barium- und Strontiumsalze in neutraler Lösung mit Natriumrhodizonat



unter Bildung braunroter Niederschläge. Um daher Strontium neben Barium zu erkennen, ist die Überführung des Bariums in eine mit Natriumrhodizonat nicht mehr umsetzbare Verbindungsform erforderlich; eine solche Verbindung ist das unlösliche Bariumchromat, während Strontiumchromat noch so weitgehend wasserlöslich ist, daß es mit Natriumrhodizonat normal reagiert.

Ausführung. Auf ein mit Kaliumchromat imprägniertes Filtrierpapier wird 1 Tropfen der Probelösung aufgebracht, wodurch sich die Chromate bilden und nach einer Minute mit einem Tropfen einer wäßrigen Natriumrhodizonatlösung angetüpfelt. Die Entstehung eines braunroten Fleckes bzw. Kreises deutet auf die Anwesenheit von Strontium.

Erfassungsgrenze: 3,9 γ Strontium } neben der 84fachen Menge Barium.
Grenzkonzentration: 1:12800 }

[1]) F. Feigl, Mikrochemie 2, 187. 1924.

Handelt es sich um den Nachweis von Strontium in einer wäßrigen Lösung, so lassen sich durch eine Tüpfelreaktion bei Abwesenheit anderer mit Natriumrhodizonat reagierender Metalle noch 0,45 γ Strontium erkennen.

Reagenzien: 1. Kaliumchromatpapier (Filtrierpapier mit einer gesättigten Lösung von Kaliumchromat imprägniert und getrocknet).
2. 5proz. Lösung von Natriumrhodizonat.

Calcium.

1. Nachweis mit Ammoniumferrocyanid.

Calciumsalze werden aus ammoniakalischer, neutraler oder essigsaurer Lösung durch Ammonferrocyanid oder durch Kaliumferrocyanid bei Gegenwart von Ammonsalzen[1]) gemäß

$$Ca^{\cdot\cdot} + 2NH_4^{\cdot} + [Fe(CN)_6]'''' = Ca(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$$

als kristallinisches, weißes Calcium-ammoniumferrocyanid gefällt; es ist bemerkenswert, daß im Gegensatz zu diesem gemischten Ferrocyanid die reinen Alkali- oder Erdalkaliferrocyanide löslich sind.

Analog wie das Calcium verhält sich auch das Magnesium, während Strontiumsalze gar nicht, Bariumsalze nur in konzentrierten Lösungen durch Ferrocyanid gefällt werden; unter Berücksichtigung dieser Umstände kann die Ferrocyanidreaktion zur Erkennung von Calcium innerhalb der Erdalkaligruppe verwendet werden.

Ausführung. 1 Tropfen der Probelösung wird auf einem Uhrglas mit einigen Tropfen einer konzentrierten Lösung von Ammoniumferrocyanid versetzt, 1 Tropfen Alkohol zugefügt und verrührt. Ein kristallinischer Niederschlag bzw. eine Trübung verweist auf Anwesenheit von Calcium; es empfiehlt sich, das Uhrglas auf schwarzes Glanzpapier zu stellen.

Erfassungsgrenze: 25 γ Calcium[2]).
Grenzkonzentration: 1:2000.
Reagenzien: 1. Ammoniumferrocyanid.
2. Alkohol.

[1]) Bei Verwendung von Kaliumferrocyanid und Ammonsalzen bilden sich Calcium-kalium-ammoniumferrocyanide wechselnder Zusammensetzung.

[2]) Es sei bemerkt, daß die Ferrocyanidreaktion auf Calcium im Proberöhrchen durchgeführt, weitaus empfindlicher ist (1 : 1000000; vgl. F. Feigl und F. Pavelka, Mikrochemie 2, 85. 1924). Geringe Trübungen sind in Tropfen wegen der zu geringen Schichtdicke stets schwierig festzustellen.

Darstellung von Ammonferrocyanid.

14 g reinstes Kaliumferrocyanid wird in 100 cm^3 Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit konzentrierter Salzsäure die Ferrocyanwasserstoffsäure in Form weißer Kristalle ausgefällt. Die Ferrocyanwasserstoffsäure wird abgesaugt, mit wenig Alkohol und Äther gewaschen, dann in Alkohol gelöst und in die alkoholische Lösung unter Eiskühlung trockenes Ammoniakgas eingeleitet. Das Ammonferrocyanid fällt hierbei in weißen Kristallen aus, die abgesaugt und mit eisgekühltem Alkohol und Äther gewaschen werden. Das Salz ist in braunen, gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt, lange Zeit gut haltbar.

2. Nachweis mit dem Osazon der Dioxyweinsäure[1]).

Das Natriumsalz des Osazons der Dioxyweinsäure

$$\begin{array}{l} C_6H_5NH-N=C-COOH \\ \qquad\qquad\qquad\;\; | \\ C_6H_5NH-N=C-COOH \end{array}$$

liefert in wäßriger Lösung mit Erdalkalisalzen hellgelbe flockige Niederschläge von der Formel

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_5-NH-N=C-COO \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\; | \\ C_6H_5-NH-N=C-COO \end{array}\right\rangle Me$$

(Me = zweiwertiges Metall), von denen namentlich das Calciumsalz durch seine außerordentlich geringe Löslichkeit in Wasser ausgezeichnet ist. Dieses Verhalten kann dazu verwendet werden, um in einer Lösung sehr kleine Calciummengen nachzuweisen. Infolge der Unspezifität des Reagenzes dürfen andere Metalle nicht zugegen sein. Magnesium stört nicht, solange seine Menge nicht zehnmal größer ist als die des Calciums. Bei großen Mengen Magnesium fällt dieses selbst, namentlich in der Kälte, aus, während es in der Hitze relativ leicht löslich ist, gleichzeitig wird aber die Fällung der sonst unlöslichen Calciumverbindung aus noch nicht geklärten Gründen völlig verhindert (vgl. auch S. 14). Sehr gut geeignet ist das Reagens zur schnellen Unterscheidung von Leitungs- und destilliertem Wasser, indem sich das Reagens in letzterem völlig klar, in ersterem nur unter gleichzeitiger Abscheidung der unlöslichen Calciumverbindung auflöst, die dann in schweren, dichten Flocken ausfällt. Auf diese Weise läßt sich noch ein Teil Leitungswasser in 30 Teilen destilliertem Wasser erkennen. Größere Mengen von Alkalien stören nicht; bei Anwesenheit von Ammoniak und Ammonsalzen darf nicht erwärmt werden, weil sich dann ein Kondensationsprodukt des Dioxyweinsäureosazons ausscheidet.

---

[1]) Nach Versuchen von Herrn S. Pickholz.

Ausführung. Die Ausführung als Tüpfelreaktion erfolgt am besten auf schwarzen Uhrgläsern bzw. schwarzen Tüpfelplatten, wobei die Reaktion noch wesentlich empfindlicher wird, wenn man wie folgt verfährt: Zu je einem Tropfen destillierten Wassers und der Probelösung werden einige Körnchen Reagens hinzugefügt und mit einem feinen Glasstab verrührt. Während sich in dem Vergleichstropfen die Verbindung klar auflöst, überzieht sich der Tropfen der Probelösung mit einer feinen Haut und nach kurzem Stehen bildet sich ein je nach der Calciummenge mehr oder weniger starker Niederschlag.

Erfassungsgrenze: 0,01 γ Calcium.

Grenzkonzentration: 1:5000000.

Reagenzien: Natriumsalz des Dioxyweinsäureosazons (fest).

Darstellung von Dioxyweinsäureosazonnatrium[1]).

30 g salzsaures Phenylhydrazin, in 500 cm^3 Wasser gelöst, werden mit einer Lösung von 20 g dioxyweinsaurem Natrium in 80 cm^3 18proz. Salzsäure vermischt und eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Der ausgefallene Niederschlag des Osazons der Oxyweinsäure wird filtriert, mit Alkohol gut gewaschen, getrocknet und hierauf in einem Rundkolben mit wenig Alkohol digeriert. Fügt man dann die entsprechende Menge 10proz. alkoholischer Natronlauge hinzu, so fällt nach ursprünglicher Lösung in kurzer Zeit das Natriumsalz der Verbindung aus, das abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und getrocknet wird.

D. Alkalimetalle.

Magnesium.

1. Nachweis mit Alkalihypojodit[2]).

Frisch gefälltes und gewaschenes Magnesiumhydroxyd wird durch eine Jod-Jodkalilösung intensiv dunkelbraunrot angefärbt; die Färbung verschwindet bei Digestion mit Kaliumjodid, Alkohol, Kalilauge oder anderen Lösungsmitteln für Jod. Wenn Magnesiumhydroxyd bei Gegenwart von freiem Jod gefällt wird, so entsteht auch aus verdünnten Lösungen sogleich ein braunroter Niederschlag, der offenbar eine Adsorptionsverbindung zwischen Magnesiumhydroxyd und Jod darstellt. Die günstigsten Bedingungen für die Bildung des farbigen Produktes werden erreicht, wenn man eine Jodlösung unmittelbar vor dem Magne-

[1]) J. H. Ziegler und M. Locher, Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**, 836. 1887.

[2]) F. Schlagdenhauffen, Z. d. österr. Apoth.-Ver. **16**, 348. 1878; Chem. Ztrblt. **1879**, 576. A. Hamy, C. r. **183**, 129. 1926; Chem. Ztrblt. **1926** II 2046. W. J. Petrascheny, Z. anal. Ch. **71**, 291. 1927.

siumzusatz mit Kalilauge oder Natronlauge entfärbt. In einer derartigen Hypojoditlösung stellt sich das Gleichgewicht

$$2J + 2OH' \rightleftharpoons J' + JO' + H_2O$$

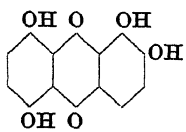
ein; durch Fällung des Magnesiums als Magnesiumhydroxyd werden die Hydroxylionen der Lösung entzogen und damit die zur Adsorption notwendigen Mengen an elementarem Jod geliefert. Die Verwendung einer frisch bereiteten Hypojoditlösung ist deshalb erforderlich, weil bei längerem Stehen oder Erwärmen die Reaktion $3\,JO' = JO'_3 + 2\,J'$ eintritt, durch welche die Konzentration der jodliefernden Hypojoditionen herabgesetzt wird. Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse, sowie des Umstandes, daß zur völligen Abscheidung von Magnesiumhydroxyd auch ein Überschuß an Hydroxylionen erforderlich ist, empfiehlt sich nachstehende Ausführungsart des Magnesiumnachweises.

Ausführung. 1 Tropfen der zu prüfenden, neutralen oder sauren Probelösung wird auf der Tüpfelplatte mit einem Mikrotropfen 1n-Kalilauge und hierauf mit einem Mikrotropfen 1n-Jodlösung versetzt und mit einem Glasstab verrührt. Die Lösung soll durch das freie Jod deutlich braun gefärbt sein, daher erforderlichenfalls noch ein weiterer Jodzusatz. Nach 1 Minute wird der Laugenzusatz soweit vermehrt, daß die Lösung eine zitronengelbe Farbe annimmt. Bei Anwesenheit von Magnesium sind in der gelben Lösung braune Flocken der Adsorptionsverbindung zwischen Magnesiumhydroxyd und Jod deutlich wahrnehmbar. Die Anstellung eines Parallelversuches ist nur bei sehr kleinen Magnesiummengen erforderlich.

Erfassungsgrenze: 0,3 γ Magnesium.
Grenzkonzentration: 1:165000.
Reagenzien: 1. 1n-Jodlösung in 20proz. Kaliumjodidlösung.
2. 1n-Kalilauge.

2. Nachweis mit Chinalizarin[1]).

Magnesiumsalze liefern auf Zusatz einer alkalischen Lösung von Chinalizarin (1,2,5,8-Tetraoxyanthrachinon)



[1]) F. L. Hahn, H. Wolf und G. Jäger, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 1394. 1924.

je nach der Magnesiummenge eine blaue Fällung bzw. eine kornblumenblaue Färbung, die von der blauvioletten Farbe der Reagenslösung gut zu unterscheiden ist. Die Zusammensetzung der bei der Reaktion entstehenden farbigen Magnesiumverbindung ist bisher noch nicht festgestellt; möglicherweise handelt es sich um analoge Adsorptionsverbindungen zwischen Farbstoff und Magnesiumhydroxyd wie bei den später zu besprechenden Farbnachweisen des Magnesiums.

Der Nachweis von Magnesium mit Chinalizarin wird weder durch Erdalkalimetalle noch (bei hinreichender Laugenmenge) durch Aluminium beeinträchtigt; sind größere Mengen anderer Metalle zugegen, die durch Alkalien gefällt werden, so empfiehlt es sich, den Magnesiumnachweis erst nach der in üblicher Weise vorgenommenen Ammoncarbonattrennung durchzuführen.

Größere Mengen von Ammonsalzen sowie die Gegenwart von Phosphorsäure beeinträchtigen die Empfindlichkeit des Nachweises.

Lanthan- und Berylliumsalze reagieren mit Chinalizarin in analoger Weise wie Magnesiumsalze, doch unterscheidet sich die Beryllium-Chinalizarinverbindung von der Magnesiumverbindung durch die Beständigkeit gegenüber Oxydationsmitteln (vgl. S. 225).

Ausführung. Je 1 Tropfen der zu prüfenden Lösung und 1 Tropfen destilliertes Wasser werden auf der Tüpfelplatte mit 2 Tropfen einer alkoholischen Chinalizarinlösung versetzt; lagen saure Lösungen vor, so werden diese durch den Farbstoff gelbrot gefärbt. Hierauf wird 2n-Natronlauge tropfenweise bis zum Umschlag in Violett und dann noch ungefähr $^1/_4$—$^1/_2$ des nunmehr erreichten Volumens zugefügt. Je nach der vorhandenen Magnesiummenge entsteht ein blauer Niederschlag bzw. eine ebensolche Färbung, während die Blindprobe rein blauviolett bleibt. Die Unterschiede im Farbton verstärken sich bei längerem Stehen, da der Farbstoff in magnesiumfreien Lösungen allmählich zerstört wird (Oxydation), während die farbige Magnesiumverbindung haltbar ist.

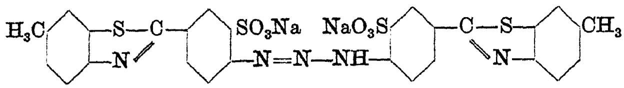
Erfassungsgrenze: 0,25 γ Magnesium.

Grenzkonzentration: 1 : 200000.

Reagenzien: 1. Alkoholische Chinalizarinlösung (10—20 mg Farbstoff in 100 cm³ Alkohol).
2. 2n-Natronlauge.

3. Nachweis mit Titangelb[1]).

Der in Wasser und Alkohol mit gelber Farbe lösliche Farbstoff Titangelb A



[Methylbenzothiazol (1,3)-4,4′-Diazoaminobenzol-disulfosaures Natrium (2,2′).]

wird durch Zusatz von Natronlauge gelbbraun, bei Gegenwart von Magnesium hingegen feuerrot; vermutlich handelt es sich auch bei dieser Farbreaktion nicht um die Bildung echter Salze des Magnesiums, sondern um eine Adsorption von Farbstoff bzw. von Alkalisalzen des Farbstoffes an Magnesiumhydroxyd (vgl. 4).

Barium- und Kalksalze reagieren unter den Versuchsbedingungen nicht, durch ihre Anwesenheit wird jedoch der Magnesiumnachweis empfindlicher, indem die Rotfärbung vertieft wird.

Aluminium-, Zink- und Zinnsalze wirken störend und müssen deshalb vorher entfernt werden.

Bezüglich des Aluminiums, das schon in kleinen Mengen den Nachweis beeinträchtigt, sei bemerkt, daß das mit Ammoniak gefällte Oxydhydrat sehr beträchtliche Mengen Magnesium zurückhält und dadurch dem Nachweis entzieht. Die Störung durch Zink kann dadurch behoben werden, daß man die Probelösung zunächst mit überschüssigem Natriumsulfid versetzt und hernach erst Lauge und Farbstoff hinzufügt; es ist dann der Zinksulfidniederschlag rosenrot angefärbt, wenn Magnesium zugegen ist.

Cadmiumsalze liefern bei der Fällung mit Lauge in Gegenwart von Titangelb einen braunen Niederschlag; bei Anwesenheit von Magnesium ist der Niederschlag jedoch rosa bis rot.

Nickel-, Kobalt- und Mangansalze liefern unter den Versuchsbedingungen mit Titangelb farbige Niederschläge; eine Entfernung dieser störenden Ionen kann durch Fällung mit Ammonsulfid bewirkt werden, was allerdings vor dem Nachweis von Magnesium eine Filtration erforderlich macht.

Durch Zusatz von Kaliumcyanid kann infolge der Bildung nichtreagierender komplexer Cyanide die Störung durch Zink-, Cadmium-, Nickel- und Kobaltionen aufgehoben werden; im letzten Falle ist wegen

---

[1]) J. M. Kolthoff, Chem. Weekbl. **24**, 254. 1927; Chem. Ztrblt. **1927** II 142; Bioch. Z. **185**, 344. 1927; Mikrochemie, Emich-Festschrift, **1930**, 180.

der Eigenfarbe des komplexen Kobalticyanions die Anstellung einer Blindprobe erforderlich.

Beryllium- und Lanthansalze reagieren mit Titangelb nicht.

Ausführung. In der Vertiefung einer Tüpfelplatte wird 1 Tropfen der Probelösung mit je einem Tropfen der Farbstofflösung und verdünnter Lauge vermischt. Je nach dem Magnesiumgehalt entsteht eine Rot- bis Orangefärbung.

Erfassungsgrenze: 1,5 γ Magnesium.

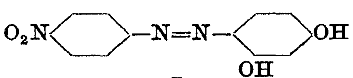
Grenzkonzentration: 1:33000.

Reagenzien: 1. 0,1proz. wäßrige Lösung von Titangelb.
2. 0,1n-Natronlauge.

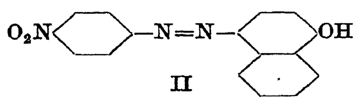
4. Nachweis mit p-Nitrobenzol-azo-α-naphthol[1]).

Das Magnesiumhydroxyd besitzt ein bedeutendes Adsorptionsvermögen für gewisse organische Farbstoffe. Diese Adsorption stellt gewissermaßen das organische Gegenstück zu der schon lange bekannten und auch analytisch ausgewerteten Adsorption von elementarem Jod an Magnesiumhydroxyd dar, welche mit einer außerordentlichen Farbvertiefung (Magnesiumhydroxyd wird schokoladebraun angefärbt) einhergeht (vgl. S. 241). Bei bestimmten Farbstoffen der Azo- und Anthrachinonfarbstoffreihen können (und dieser Umstand ist analytisch besonders wertvoll) Unterschiede in der Farbe des Adsorptionsproduktes gegenüber dem nicht adsorbierten Farbstoff auftreten. Da nun diese Farbsoffadsorption momentan erfolgt, so bietet sie eine gute Nachweismöglichkeit für Magnesium.

Sehr geeignet zum Nachweis auch kleiner Mengen Magnesium sind die beiden Azofarbstoffe p-Nitrobenzol-azo-resorcin (I)[2]) und p-Nitrobenzol-azo-α-naphthol (II).



I



II

Die angeführten Verbindungen sind in alkalischer Lösung rot bis rotviolett; bei ihrer Aufnahme durch Magnesiumhydroxyd färben sie dieses tiefblau.

[1]) Nach bisher unveröffentlichten Untersuchungen von K. WEISSELBERG (Dissertation Wien 1930).

[2]) Vgl. FRANK: MERKS Reagentienverzeichnis 1929, 189. Die Originalarbeit ist in Revista de la Seccion agronomia de la Universidad de Montevideo 1907 erschienen. (Im Chem. Ztrblt. nicht referiert).

Bei der Anfärbung von Magnesiumhydroxyd durch die Farbstoffreagenzien handelt es sich zweifellos um die Aufnahme von deren Alkalisalzen, da die reinen Farbstoffe aus ihrer Lösung in Chloroform oder Alkohol zwar durch Magnesiumoxyd adsorbiert werden, diese Adsorption jedoch nicht mit einem Farbwechsel verbunden ist; ein solcher erfolgt jedoch sofort, wenn Alkali dazugebracht wird. Die Empfindlichkeit des Magnesiumnachweises durch Anfärbung ist offenbar von der Hydroxylionenkonzentration abhängig, da Farbstofflösungen, welche statt mit Natronlauge mit Ammoniak oder anderen schwachen Basen bereitet sind, eine weit geringere Wirksamkeit besitzen.

Bemerkenswert, und für die Auffassung der Farbreaktion als einer Adsorptionserscheinung beweisend, ist der Umstand, daß die violette, alkalische Lösung von p-Nitrobenzol-azo-α-naphthol nicht nur von Magnesiumhydroxyd, sondern auch von reinstem, absolut magnesiafreiem Filtrierpapier mit blauer Farbe aufgenommen wird[1]). Der Tüpfelnachweis auf Magnesium darf deshalb nur auf der Tüpfelplatte vorgenommen werden.

Der Magnesiumnachweis wird zweckmäßig so durchgeführt, daß die Fällung des Magnesiumhydroxyds und dessen Anfärbung gleichzeitig erfolgt, demnach durch Zusatz einer alkalischen Farbstofflösung zu der Probelösung. Dabei entsteht noch bei Magnesiummengen bis zu 0,025 mg sofort eine Fällung der blauen Adsorptionsverbindung; bei kleineren Magnesiummengen tritt infolge kolloider Verteilung der angefärbten Magnesiumhydroxydteilchen eine Blaufärbung auf. Die Stärke dieser Blaufärbung hängt von der jeweils vorhandenen Magnesiummenge ab.

Außer Magnesiumhydroxyd werden durch p-Nitrobenzol-azo-resorcin auch die Hydroxyde von Nickel, Kobalt und Cadmium, durch das p-Nitrobenzol-azo-α-naphthol überdies noch das Hydroxyd und das Carbonat des Calciums angefärbt. Um bei Gegenwart dieser Metalle Magnesium eindeutig festzustellen, sind besondere Maßnahmen erforderlich (s. später).

[1]) Die gleiche Beobachtung hat J. M. Kolthoff (vgl. S. 244) auch beim Titangelb gemacht und darauf hingewiesen, daß Filtrierpapier (Schleicher-Schüll Nr. 589) mit einer 0,01 % Farbstoff und 0,05 % $MgCl_2$ enthaltenden Lösung imprägniert, beim Tüpfeln mit 0,005n-NaOH noch einen roten Ring liefert; es ist übrigens bereits lediglich mit Titangelb imprägniertes Papier als Reagens auf freies Alkali verwendbar. (Vgl. G. Schultz, Farbstofftabellen, 1923, Nr. 198.)

Ausführung. 1 Tropfen der zu prüfenden Lösung bringt man auf einer Tüpfelplatte mit 1—2 Tropfen der alkalischen Farbstofflösung zusammen. Je nach der Magnesiummenge entsteht entweder ein blauer Niederschlag oder ein Farbumschlag der rotvioletten Reagenslösung nach blau. Es ist stets für einen genügenden Alkaliüberschuß zu sorgen; war die Lösung zu stark sauer, so tritt die gelbe Farbe des freien Farbstoffes auf und es müssen dann noch nachträglich einige Tropfen starker Lauge zugefügt werden. Sollen Spuren Magnesium erkannt werden, dann empfiehlt sich die gleichzeitige Anstellung eines Parallelversuches mit einem Tropfen destillierten Wassers. (S. Farbtafel I, Fig. 10 und 11.)

Mit Hilfe obiger Reaktion läßt sich der Magnesiumgehalt des Wasserleitungswassers in einem Tropfen desselben ohne weiteres erkennen; auch in der Asche von qualitativen Filtern kann nach Aufnahme mit verdünnter Salzsäure Magnesium nachgewiesen werden.

Empfindlichkeitsdaten:

	p-Nitrobenzol-azo-resorcin.	p-Nitrobenzol-azo-α-naphthol.
Erfassungsgrenze:	0,5 γ Magnesium.	0,19 γ Magnesium.
Grenzkonzentration:	1:100000.	1:260000.

Reagenzien: Die Reagenslösungen werden bei beiden Farbstoffen durch Auflösen von 0,001 g Farbstoff in 100 cm³ 2n-Lauge bereitet.

Darstellung von p-Nitrobenzol-azo-α-naphthol[1]):

Eine Lösung von α-Naphthol in Alkali wird nach und nach mit einer durch Diazotieren von p-Nitranilin in Salzsäure bereiteten Diazoniumlösung versetzt. Dabei tritt die violette Färbung des Alkalisalzes von p-Nitrobenzol-azo-α-naphthol auf. Beim Ansäuern fällt der Farbstoff aus; derselbe wird abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser bis zur Säurefreiheit gewaschen. Nach dem Trocknen ziegelrotes, nicht umkristallisierbares Pulver, das in alkalischer Lösung Fluorescenz aufweist.

Nachweis von Magnesium neben anderen Metallen.

Bezüglich des Magnesiumnachweises bei Anwesenheit anderer Metalle ist zu beachten, daß hierbei Störungen auftreten können, wenn Hydroxyde entstehen, die ihrerseits den Farbstoff unter Anfärbung verbrauchen, oder selbst farbig sind, auch kann bei gleichzeitiger Anwesenheit von Aluminat, Zinkat, Stannat usw. die Farbstoffadsorption an das Ma-

[1]) E. Bamberger und F. Meimber, Ber. Dtsch. chem. Ges. 28, 848. 1895.

gnesiumhydroxyd zugunsten einer Adsorption von Aluminat, Zinkat usw. mehr oder weniger zurückgedrängt werden. Schließlich ist eine Herabsetzung der Empfindlichkeit des Nachweises auch dann zu erwarten, wenn gleichzeitig Hydroxyde entstehen, die zwar farblos sind und keinen Farbstoff aufnehmen, jedoch durch ihr Mitausfallen in alkalischer Lösung die Wahrnehmung eines Farbumschlages erschweren. (Große Mengen von Erdalkalihydroxyden, Wismuthydroxyd usw.)

Bei jenen Metallen, die zur Bildung stabiler, komplexer Cyanatoionen befähigt sind (Nickel, Kobalt, Kupfer, Silber, Cadmium und Zink), läßt sich durch Zusatz eines großen Überschusses von Kaliumcyanid zu dem Probetropfen auf der Tüpfelplatte eine Maskierung des Kations und damit eine wesentliche Herabsetzung der Störung erzielen. Es konnten nachgewiesen werden:

1,3 γ	Magnesium	neben	der	1000fachen	Menge	Nickel.
1,3 γ	,,	,,	,,	1000fachen	Menge	Cadmium.
1,3 γ	,,	,,	,,	1000fachen	Menge	Kupfer.
1,3 γ	,,	,,	,,	200fachen	Menge	Kobalt.
1,3 γ	,,	,,	,,	600fachen	Menge	Zink.

Blei, das durch Natronlauge als Plumbit in Lösung gebracht wird, beeinträchtigt den Magnesiumnachweis nur sehr wenig und Magnesium kann neben beliebigen Mengen dieses Metalles aufgefunden werden.

Bei Gegenwart von Eisen-, Chrom(III)-, Aluminium- und Zinnsalzen, welche den Magnesiumnachweis stark behindern, geht man folgendermaßen vor:

Ausführung. In einem kleinen Proberöhrchen werden 2 Tropfen der Probe mit einigen Kriställchen Natriumnitrit versetzt und durch Einstellen des Röhrchens in siedendes Wasser erhitzt. Eisen, Aluminium, Chrom und Zinn werden dadurch als Hydroxyde zur Abscheidung gebracht. Lösung samt Niederschlag werden zentrifugiert und die über dem Niederschlag befindliche Lösung auf eine Tüpfelplatte gebracht. Der weitere Nachweis erfolgt wie oben beschrieben.

Es lassen sich auf diese Weise erkennen:

13 γ	Magnesium	neben	der	1000fachen	Menge	Eisen (III).
13 γ	,,	,,	,,	1000fachen	Menge	Chrom (III).
13 γ	,,	,,	,,	1000fachen	Menge	Zinn (II).
13 γ	,,	,,	,,	1000fachen	Menge	Aluminium.

Chromate beeinträchtigen den Magnesiumnachweis trotz der starken Eigenfarbe nur wenig.

Hat man Magnesium neben Mangan nachzuweisen, so versetzt man 2 Tropfen der zu prüfenden Lösung mit farblosem Schwefelammon, trennt die Lösung von dem abgeschiedenen Mangansulfid durch Zentrifugieren (ohne vorheriges Erhitzen!), bringt sie dann mittels eines kapillaren Hebers niederschlagsfrei auf die Tüpfelplatte und versetzt sie mit der Farbstofflösung. Der Farbstoff wird nach wenigen Minuten durch das überschüssige Ammonsulfid zu einem rotgefärbten Aminoazofarbstoff reduziert. Es empfiehlt sich daher die Anstellung einer Blindprobe.

Grenzverhältnis: 13 γ Magnesium neben der 500fachen Menge Mangan.

Beim Nachweis von Magnesium neben Erdalkalimetallen ist der Umstand zu beachten, daß Calciumhydroxyd durch den Farbstoff p-Nitrobenzol-azo-α-naphthol ebenso wie das Magnesium blau angefärbt wird. Unter Auswertung der größeren Löslichkeit und geringeren Anfärbbarkeit des Calciumhydroxyds kann jedoch noch 0,13 γ Magnesium neben der 5000fachen Menge Calcium erkannt werden, wenn man folgendermaßen verfährt:

Ausführung. Der auf der Tüpfelplatte befindliche Probetropfen wird schwach angesäuert, hierauf mit 1—2 Tropfen einer schwach alkalischen Farbstofflösung versetzt und nun so lange tropfenweise verdünnte Lauge zugesetzt, bis ein geringer Niederschlag von Calciumhydroxyd entsteht. Erscheint die Lösung gegenüber einer Vergleichsprobe mit Calciumlösung, Farbstoff und Alkali blau gefärbt, so ist Magnesium zugegen. Erst bei einem größeren Alkaliüberschuß fällt blau angefärbtes Calciumhydroxyd aus.

Strontium- und Bariumhydroxyd werden nicht angefärbt; Magnesium läßt sich deshalb neben beliebigen Mengen dieser Metalle nachweisen. Auch hier vermeidet man tunlichst einen zu großen Laugenüberschuß, damit sich nicht größere Niederschlagsmengen bilden, die den Magnesiumnachweis beeinträchtigen könnten.

Nachweis mit anderen Farbstoffreagenzien.

Zahlreiche andere Azofarbstoffe verhalten sich in alkalischer Lösung wie die unter 3. und 4. angeführten Reagenzien und dürften für Tüpfelreaktionen auf Magnesium verwendbar sein.

An Literatur sei genannt: K. Snitsu und Okuma. J. Soc. Chem. Ind. Japan, 29, 132, 1926.
E. Eegriwe, Z. anal. Ch. 76, 354. 1929.
J. M. Kolthoff, Mikrochemie, Emich-Festschrift, 1930.

Natrium.

Nachweis mit Zinkuranylacetat[1]).

Natrium wird aus neutraler oder essigsaurer Lösung durch eine essigsaure Lösung von Zinkuranylacetat als gelbes, kristallinisches Natriumzinkuranylacetat $NaZn(UO_2)_3(CH_3 \cdot COO)_9 \cdot 9\,H_2O$ gefällt. Die Reaktion ist für Natrium spezifisch; Cu-, Hg-, Cd-, Co-, Ni-, Al-, Mn-, Zn-, Ca-, Sr-, Ba-, Mg- und NH_4-salze beeinträchtigen erst in einer Konzentration von 5 g im Liter die Empfindlichkeit. Lithiumsalze werden in einer Konzentration von 1 g im Liter gefällt, Kaliumsalze nur dann, wenn ihre Konzentration größer ist als 5 g im Liter.

Die Empfindlichkeit des Nachweises wird erhöht, wenn derselbe in wäßrig-alkoholischer Lösung ausgeführt wird, es läßt sich dann auch ein Natriumgehalt in Kaliumsalzen feststellen.

Ausführung. Auf einer dunklen Tüpfelplatte oder einem schwarzen Porzellanuhrglas wird 1 Tropfen der tunlichst neutralen Probelösung (nötigenfalls vorher Neutralisation mit Ammoniak oder Zinkoxyd) mit acht Tropfen der Reagenslösung versetzt und mit einem Glasstab verrührt; die Bildung eines gelben Niederschlages bzw. einer Trübung zeigt die Anwesenheit von Natrium an.

Erfassungsgrenze: 12,5 γ Natrium.

Grenzkonzentration: 1:4000.

Reagenzien: Lösung von Zinkuranylacetat.

10 g Uranylacetat werden in 6 g 30proz. Essigsäure unter Erwärmung gelöst und auf 50 cm³ mit Wasser aufgefüllt (Lösung a). 30 g Zinkacetat werden mit 3 g 30proz. Essigsäure angerührt und mit Wasser auf 50 cm³ verdünnt (Lösung b). Die Lösungen a und b werden unter Zusatz einer Spur NaCl miteinander vermischt und nach 24-stündigem Stehen vom abgeschiedenen Natriumzinkuranylacetat abfiltriert.

[1]) J. M. KOLTHOFF, Z. anal. Ch. 70, 398. 1927.

Kalium.

Nachweis mit Natriumkobaltinitrit und Silbernitrat[1]).

Neutrale oder schwach essigsaure Lösungen von Kaliumsalzen liefern auf Zusatz von Natriumkobaltinitrit $Na_3[Co(NO_2)_6]$ einen gelben kristallinischen Niederschlag. Gemäß

$$3\,Na^{\bullet} + [Co(NO_2)_6]^{\prime\prime\prime} + 2\,K^{\bullet} \rightarrow K_2Na[Co(NO_2)_6] + 2\,Na^{\bullet}$$

entsteht vornehmlich das Dikaliumsalz, daneben aber je nach den Fällungsbedingungen noch wechselnde Mengen des Mono- und Trikaliumsalzes[2]).

Wesentlich empfindlicher wird die Fällung von Kaliumsalzen durch Natriumkobaltinitrit nach Zugabe von Silbersalzen, was allerdings das Vorliegen von halogenfreien Lösungen voraussetzt. Bei Gegenwart von Silberionen bildet sich die Verbindung $K_2Ag[Co(NO_2)_6]$, die infolge der Erhöhung des Molekulargewichtes durch den Eintritt eines Silberatoms wesentlich unlöslicher ist als die entsprechende Kalium-Natriumverbindung.

Lithium-, Thallium- und Ammoniumsalze dürfen nicht zugegen sein, weil sie gleichfalls mit Natriumkobaltinitrit kristallinische Niederschläge liefern; Ammonsalze können durch Eindampfen und Abrauchen entfernt werden.

Ausführung. Auf einer schwarzen Tüpfelplatte wird 1 Tropfen der neutralen oder essigsauren Probelösung, gegebenenfalls mit einem Tropfen Silbernitrat und etwas festem Natriumkobaltinitrit versetzt.

a) ohne Silbernitratzusatz.

Erfassungsgrenze: 4 γ Kalium.

Grenzkonzentration: 1:12500.

b) mit Silbernitratzusatz.

Erfassungsgrenze: 1 γ Kalium.

Grenzkonzentration: 1:50000.

Reagenzien: 1. Festes Natriumkobaltinitrit.
2. 0,05proz. Lösung von Silbernitrat.

[1]) L. L. Burgess und O. Kamm, J. Am. chem. Soc. 34, 651. 1912; Chem. Ztrblt. 1912 II 808.

[2]) L. de Koninck, Z. anal. Ch. 49, 53. 1910.

Nachweis von Alkalimetallen in Silicaten[1]).

Die Chloride, Nitrate und Fluoride sämtlicher Metalle werden durch Eindampfen mit Oxalsäure und nachfolgendes Ausglühen in Carbonate, Oxyde bzw. in freies Metall übergeführt. Nach Aufnahme des Glührückstandes in Wasser reagiert das Filtrat gegenüber Lakmus nur dann alkalisch, wenn Calciumoxyd oder die Carbonate der Alkalimetalle vorhanden sind. Wird dem Abglühen mit Oxalsäure noch eine entsprechende Behandlung mit Ammoncarbonat angeschlossen und dadurch etwa vorhandenes Calciumoxyd in Carbonat übergeführt, so ist alkalische Reaktion gegenüber Lakmus für die Anwesenheit von Alkalimetallen beweisend[2]).

Ausführung. Eine feingepulverte Probe des Silicats wird auf dem Deckel eines Platintiegels mit Flußsäure abgeraucht, wodurch die Silicate aufgeschlossen werden und nach Verflüchtigung von Siliciumfluorid und überschüssiger Flußsäure lediglich Metallfluoride zurückbleiben. Der trockene Rückstand wird mit 2—3 Tropfen Salzsäure befeuchtet, etwa 1 cm^3 Wasser und feste Oxalsäure zugesetzt, zur Trockene verdampft und hernach zur Rotglut erhitzt. Das Abdampfen und Abglühen mit Oxalsäure wird nochmals wiederholt, der nach dem Abglühen hinterbleibende Rückstand mit einer konzentrierten Ammoncarbonatlösung befeuchtet und zur Trockene eingedampft, wobei Glühen zu vermeiden ist, um die Rückverwandlung des gebildeten Calciumcarbonates in das Oxyd zu verhindern. Der trockene Rückstand wird mit wenig Wasser in ein Spitzröhrchen gespült, die Suspension im Spitzröhrchen erwärmt und zentrifugiert. Die über dem Bodenkörper stehende klare Lösung wird auf einem Platintiegeldeckel abgedampft und der Rückstand auf dunkle Rotglut gebracht, um Magnesiumcarbonat in Magnesiumoxyd überzuführen. Der geglühte Rückstand wird mit wenig Wasser befeuchtet und vorsichtig erwärmt. Die Alkalicarbonate gehen dabei in Lösung, während Magnesiumoxyd (gewöhnlich als kleiner Fleck) fest am Tiegeldeckel haften bleibt. Nun wird mittels einer Kapillare ein Tröpfchen der völlig klaren Lösung auf Lakmuspapier gebracht. Eine Blaufärbung des Papieres weist auf die Anwesenheit eines Alkalimetalles im Silicat hin.

[1]) N. A. Tananaeff, Z. anorg. Ch. 180, 80. 1929.

[2]) Auch in Salzgemischen können Alkalimetalle durch die Oxalatmethode nachgewiesen werden. Vgl. hierzu die Originalarbeit.

Wenn Alkalimetalle nur in Spuren vorhanden sind, wird das Lakmuspapier nicht sofort blau. Nach Aufbringen des ersten Tropfens bleibt das Papier rot; werden dann weitere Tröpfchen auf dieselbe Stelle gebracht, so bleibt zwar das Zentrum des feuchten Fleckes auch weiterhin fast unverändert, aber an der Peripherie entsteht ein schwachblauer Ring. Auf diese Weise soll z. B. im Kaolin noch ein Gehalt von 0,2% Alkalimetall feststellbar sein.

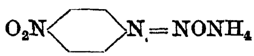
Ammonium.

Nachweis mit Paranitrodiazobenzol[1]).

Ein sehr empfindlicher Nachweis von Ammoniak beruht darauf, daß eine ammoniumionhaltige Lösung nach Zusatz von salzsaurem Paranitrodiazobenzol



rot gefärbt wird, wenn unter beständigem Schütteln tropfenweise 10proz. Natronlauge zugesetzt wird. Bei dieser Reaktion soll ein farbiges Ammoniumsalz des p-Nitrophenylnitrosamins



entstehen[2]).

Als Tüpfelreaktion läßt sich dieser Nachweis auf Papier deshalb nicht ausführen, weil sich der erforderliche geringe Laugenüberschuß nicht dosieren läßt; es erfolgt deshalb auch bei Abwesenheit von Ammonsalzen stets eine Tiefrotfärbung. Hingegen läßt sich der Nachweis auf einer Tüpfelplatte mit beträchtlicher Empfindlichkeit ausführen, wenn man folgendermaßen vorgeht[3]):

Ausführung. Auf eine Tüpfelplatte wird 1 Tropfen der schwach sauren oder neutralen Probelösung gebracht, 1 Tropfen der Rieglerschen Reagenslösung hinzugefügt und dann ein linsengroßes Häufchen von Calciumoxyd eingetragen. Bei Anwesenheit von Ammonsalzen entsteht sofort rings um das Calciumoxyd eine rote Zone. Eine Eigenreaktion bei Abwesenheit von Ammonsalzen tritt erst nach längerem Stehen ein. Bei ganz geringen Mengen von Ammoniak empfiehlt es sich, mit einem Tropfen Wasser einen Blindversuch anzustellen.

---

1) E. Riegler, Ch. Ztg. 21, Rep. 307, 1897.

2) Th. W. Fresenius, Anl. zur qual. chem. Analyse, 17. Aufl. 1919. S. 125,

3) F. Feigl, Mikrochemie 7, 12, 1929.

Erfassungsgrenze: 0,67 γ Ammoniak.
Grenzkonzentration: 1:75000.
Reagenzien: 1. Calciumoxyd (fest).
2. RIEGLERsche Lösung.
1 g Paranitranilin wird in 20 cm^3 destilliertem Wasser und 2 cm^3 Salzsäure unter Erhitzen gelöst; unter starkem Schütteln wird mit 160 cm^3 Wasser verdünnt und nach dem Abkühlen mit 20 cm^3 2,5proz. Natriumnitritlösung vermischt, wobei sich nach kurzem Schütteln alles löst. Das Reagens trübt sich mit der Zeit, ist aber nach Filtration wieder verwendbar.

4. Nachweise von Säuren.

Chlorwasserstoffsäure.

1. Nachweis durch Bildung von Chromylchlorid.

Alle Chloride, die sich mit konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung von Salzsäure umsetzen (AgCl, Hg_2Cl_2 sind daher ausgeschlossen), liefern nach Vermischen mit Kaliumbichromat und Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure Chromylchlorid, das bei 116° siedet und daher aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert werden kann:

$$K_2Cr_2O_7 + 6HCl = 2CrO_2Cl_2 + 2KCl + 3H_2O.$$

Die zu untersuchende Probe muß in fester Form vorliegen, weil bei Anwesenheit von Wasser Hydrolyse des gebildeten Chromylchlorids zu Bichromsäure und Salzsäure erfolgen kann. Da das durch Verseifung von Chromylchlorid erhaltene Chromat mit Diphenylcarbazid selbst in großer Verdünnung eine intensive Violettfärbung liefert (vgl. S. 206), so lassen sich Chloride auf folgende Art bereits in wenigen mg eines festen Stoffes bzw. im Trockenrückstand eines Flüssigkeitstropfens erkennen[1]).

Ausführung. In die Glashülse des in Fig. X abgebildeten Apparates werden einige Körnchen der festen Probe eingeführt, bzw. ein Tropfen der Probelösung darin zum Verdunsten gebracht; nach Zusatz einer kleinen Menge gepulverten Kaliumbichromates und eines Tropfens konzentrierter Schwefelsäure wird der Apparat mit dem Kapillaraufsatz (vgl. S. 122) verschlossen, dessen verjüngtes Ende eine etwa 1 mm lange Flüssigkeitssäule der Diphenylcarbazidlösung enthält.

[1]) Nach Versuchen von Herrn H. J. KAPULITZAS.

Es wird nun wenige Minuten erhitzt. Bei Anwesenheit von Chloriden bewirkt das entweichende Chromylchlorid eine Umfärbung der Reagenslösung nach Violett.

Erfassungsgrenze: 1,5 γ Chlor.

Grenzkonzentration: 1:33000.

Reagenzien: 1. Kaliumbichromat (fest).
2. Konzentrierte Schwefelsäure.
3. 1proz. alkoholische Lösung von Diphenylcarbazid.

Kleinere Mengen von Bromiden und Jodiden beeinträchtigen den Nachweis nicht, obwohl sie unter den Versuchsbedingungen zu elementarem Brom bzw. Jod oxydiert werden. Größere Brommengen stören deshalb, weil durch sie Diphenylcarbazid oxydiert wird; in solchen Fällen kann durch Zusatz von Phenol zur Reagenslösung das Brom unter Bildung von Tribromphenol abgefangen werden, ohne daß die Empfindlichkeit der Chromylchloridreaktion wesentlich herabgesetzt wird. Größere Mengen von absublimiertem Jod verstopfen die Kapillare und verfärben die Reagenslösung.

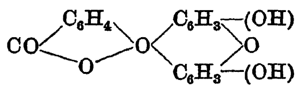
Die Anwesenheit von Nitraten stört, weil sich dann statt Chromylchlorid Nitrosylchlorid bilden kann.

Bromwasserstoffsäure.

Nachweis durch Oxydation zu Brom.

1. Fluorescein-Probe[1]).

Freies Brom vermag den gelben Farbstoff Fluorescein



in rotes Tetrabromfluorescein (Eosin) überzuführen; ein mit einer wäßrigen Lösung von Fluorescein imprägniertes Filtrierpapier färbt sich daher bei Berührung mit Bromdämpfen rot.

Um durch Bromide die Eosinbildung nachzuweisen, ist zunächst deren Oxydation zu freiem Brom erforderlich, was durch Erhitzen mit Chromsäure oder Bleidioxyd und Essigsäure bewerkstelligt werden kann:

$$2KBr + PbO_2 + 4CH_3COOH = Pb(CH_3COO)_2 + 2CH_3COOK + 2H_2O + Br_2.$$

Chloride beeinträchtigen den Nachweis von Bromiden durch die Fluoresceinprobe nicht, weil sie durch Bleidioxyd und Essigsäure unverändert

[1]) D. Ganassini, Chem. Ztrblt. 1904 I 1172.

bleiben; es lassen sich demnach Bromide auch neben viel Chlorid erkennen. Hingegen werden Jodide unter den Versuchsbedingungen zu Jod oxydiert werden, welches gleichfalls das Fluorescein unter Jodeosinbildung umzufärben vermag; in diesem Falle empfiehlt es sich, Bromide nach der unter 2) angegebenen Vorschrift nachzuweisen.

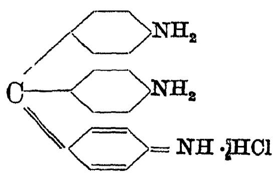
Ausführung. In dem Entwicklungsgefäß des auf S. 122 angegebenen, in Fig. IX abgebildeten Apparates wird 1 Tropfen der Probelösung mit einigen Körnchen Bleidioxyd und Essigsäure oder mit einigen Tropfen Chromsäure vermischt, der Apparat mit dem Trichteraufsatz verschlossen und auf dem Trichter ein mit Fluorescein imprägniertes Filterchen aufgelegt. Hierauf wird schwach erwärmt, wonach je nach der entstehenden Brommenge mehr oder weniger schnell ein kreisrunder roter Fleck auf dem gelben Fluoresceinpapier entsteht.

Zweckmäßiger ist es, den Nachweis in dem bei der Chromylchloridreaktion genannten Apparat durchzuführen.

Erfassungsgrenze: 2 γ Brom.
Grenzkonzentration: 1:25000.
Reagenzien: 1. Bleidioxyd (fest).
2. Essigsäure.
3. Chromsäure.
4. Fluoresceinpapier bzw. Lösung. Gesättigte Lösung des Farbstoffes in Wasser-Alkohol (1:1).

2. Fuchsinprobe[1]).

Der Triphenylmethanfarbstoff Fuchsin



wird durch Bisulfite in ein farbloses Additionsprodukt übergeführt. Eine solche durch Bisulfit entfärbte Fuchsinlösung wird durch elementares Brom unter Bildung eines bromhältigen Farbstoffes blau gefärbt. Da freies Chlor oder Jod die farblose Fuchsinbisulfitverbindung nicht umfärben, so eignet sich diese Reaktion auch zum Nachweis kleiner Bromidmengen in Chloriden und Jodiden.

[1]) I. GUARESCHI, Z. anal. Ch. 52, 451. 538. 607. 1913; 53, 490. 1914.

Die Entbindung von elementarem Brom aus Bromiden wird zweckmäßig durch konzentrierte Chromsäurelösung bewirkt und das gebildete Brom auf ein mit dem Reagens getränktes Papier einwirken gelassen. Das Papier färbt sich beim Erwärmen in Abwesenheit von Brom rosa, kleine Brommengen bewirken dagegen eine deutliche Violettfärbung.

Ausführung. In der Glashülse des auf S. 122 beschriebenen und in Fig. X abgebildeten Apparates wird 1 Tropfen der Probelösung bzw. eine kleine Menge der festen Substanz mit 2—4 Tropfen Chromsäurelösung versetzt und mit dem Kapillaraufsatz verschlossen, welcher 1 Tröpfchen der Reagenslösung enthält. Hierauf wird über einem Drahtnetz vorsichtig erwärmt (die Flüssigkeit soll nicht ins Sieden geraten), wobei je nach der Bromidmenge nach kürzerer oder längerer Zeit in der Kapillare eine Violettfärbung auftritt.

Erfassungsgrenze: 3,2 γ Brom.
Grenzkonzentration: 1:15000.
Reagenzien: 1. Fuchsin-Bisulfitlösung. 0,1 proz. Fuchsinlösung mit Natriumbisulfit entfärbt.
2. 25 proz. Chromsäurelösung.

Jodwasserstoffsäure.

1. Nachweis mit Palladochlorid.

Palladochlorid erzeugt in Lösungen von Jodiden einen braunschwarzen Niederschlag von Palladojodid PdJ_2, der in Mineralsäuren unlöslich ist. In konzentrierten Salzlösungen (Natrium-, Magnesiumchlorid usw.) ist Palladojodid hingegen merklich löslich. Palladonitrat darf nicht verwendet werden, da dieses auch mit Bromiden (vor allem in konzentrierten Lösungen) einen rotbraunen Niederschlag von Palladobromid liefert.

Ausführung. Auf Filtrierpapier wird 1 Tropfen der Probelösung mit einem Tropfen Palladochloridlösung vereinigt; je nach der Jodidmenge entsteht ein mehr oder weniger intensiv braunschwarzer Niederschlag.

Erfassungsgrenze: 1 γ Jod.
Grenzkonzentration: 1:50000.
Reagenzien: 1 proz. wäßrige Lösung von Palladochlorid.

2. Nachweis durch Oxydation zu freiem Jod.

In saurer Lösung können Jodide durch eine Reihe von Oxydationsmitteln gemäß $J' + \oplus \rightarrow J$ in elementares Jod übergeführt werden,

welches bekanntlich mit Stärke eine intensiv blaue Verbindung bzw. kolloidale Lösung bildet und dadurch deutlich erkennbar ist[1]). Zur Entbindung von Jod aus Jodiden am besten geeignet ist eine saure Lösung von Kaliumnitrit bzw. salpetrige Säure:

$$2HJ + HNO_2 = J_2 + 2NO + 2H_2O.$$

Zu beachten ist, daß die Jodstärkereaktion um so empfindlicher ist, bei je niedrigerer Temperatur sie ausgeführt wird[2]); kommt es darauf an, die höchste Empfindlichkeit zu erreichen, so ist der Nachweis bei Eiskühlung durchzuführen[3]). Herabgesetzt wird die Empfindlichkeit der Jodstärkereaktion durch die Gegenwart größerer Mengen von Alaun, Magnesiumsulfat, Alkalisulfat u. a. m. Gewisse organische Stoffe (Eiweißstoffe, Resorcin u. a.) können, in größerer Menge vorhanden, die Jodstärkereaktion sogar ganz verhindern[4]). Cyanide, welche durch Jodcyanbildung

$$HCN + J_2 = CNJ + HJ$$

die Stärkereaktion gleichfalls verhindern, sind gegebenenfalls vorher durch Ansäuern und Auskochen der Probe zu entfernen.

Ausführung. Auf einer Tüpfelplatte wird 1 Tropfen der sauren Probelösung mit einem Tropfen Stärkelösung und einem Tropfen Kaliumnitritlösung versetzt; bei Anwesenheit von Jodiden entsteht eine Blaufärbung.

Erfassungsgrenze: 2,5 γ Jod.
Grenzkonzentration: 1:20000.
Reagenzien: 1. 10proz. Kaliumnitrit.
2. Stärkelösung[5]).
1 g lösliche Stärke und 5 mg Quecksilberjodid (zur Konservierung) werden mit wenig Wasser angerieben und der Brei in ca. 500 cm³ kochendes Wasser gebracht. Die Lösung ist klar und ändert sich auch nach langem Stehen nicht.

---

[1]) Eine vollständige Zusammenstellung der umfangreichen Literatur über die Jodstärkereaktion, sowie nähere Angaben über deren Empfindlichkeit findet sich bei J. M. Kolthoff, Maßanalyse, Berlin 1928, 2. Teil, S. 335.

[2]) Eine blaue Jodstärkelösung wird beim Erhitzen farblos und beim Abkühlen erscheint die blaue Farbe wieder. Vgl. auch K. Zepf und F. Vetter, S. 29.

[3]) Vgl. Th. W. Fresenius, Anl. zur qual. chem. Analyse, 17. Aufl. 1919, S. 407.

[4]) Fr. Goppelsröder, Ref. Z. anal. Ch. **2**, 398. 1863. J. Löwe, J. pr. Ch. **74**, 348. 1858.

[5]) Herstellung nach M. Mutnianski, Z. anal. Ch. **36**, 220. 1897.

3. Nachweis von Spuren Jodid[1]).

Handelt es sich um den Nachweis so kleiner Jodidmengen, die unterhalb der beim Nachweis 2 angegebenen Erfassungsgrenze liegen, dann kann man von der Oxydation des Jodids zu Jodat Gebrauch machen und aus letzterem durch Zusatz von Kaliumjodid und Säure gemäß

$$JO_3' + 5J' + 6H^{\cdot} = 3J_2 + 3H_2O \qquad (1)$$

Jod in Freiheit setzen. Da bei der Oxydation aus einem Mol Jodid ein Mol Jodat entsteht und dieses nach obiger Reaktionsgleichung 6 Atome Jod freimacht, so folgt daraus, daß die Empfindlichkeit des Jodnachweises auf das 6fache erhöht werden kann.

Die Oxydation von Jodid zu Jodat ist entweder durch Bromwasser

$$J' + 3Br_2 + 3H_2O = JO_3' + 6H^{\cdot} + 6Br'$$

oder durch Alkali und Permanganat gemäß

$$J' + 2MnO_4' + 5H_2O = 2MnO_2 + 10OH' + JO_3'$$

zu bewerkstelligen.

Ehe das gebildete Jodat nach Umsetzung 1 nachgewiesen wird, ist natürlich die vollständige Entfernung des überschüssigen Oxydationsmittels erforderlich; dies kann beim Bromwasser durch Zusatz von Phenol, beim Kaliumpermanganat (zugleich mit der Entfernung des gebildeten Braunsteins) durch Natriumazid und Säure geschehen. Die dieser Entfernung zugrundeliegenden Umsetzungen sind:

$$3Br_2 + C_6H_5OH = \underbrace{C_6H_2Br_3(OH)}_{\text{Tribromphenol}} + 3HBr$$

$$2MnO_4' + 10HN_3 + 6H^{\cdot} = 2Mn^{\cdot\cdot} + 8H_2O + 15N_2 \quad \text{bzw.}$$

$$MnO_2 + 2HN_3 + 2H^{\cdot} = Mn^{\cdot\cdot} + 2H_2O + 3N_2 .$$

Der Nachweis von Jodspuren durch Tropfenreaktionen kann nach a) oder b) vorgenommen werden.

Ausführung. a) 1 Tropfen der neutralen Probelösung wird in einem Mikroporzellantiegel mit einigen Tropfen Bromwasser versetzt, erhitzt und zur Entfernung von überschüssigem Brom mit einigen Kriställchen Phenol verrührt. Nach dem Erkalten wird angesäuert (eine Abscheidung oder Trübung durch Tribromphenol schadet nicht)

[1]) Nach Versuchen von Herrn E. RAJMANN.

und je 1 Tropfen einer 5proz. Kaliumjodidlösung sowie einer Stärkelösung zugesetzt. Eine Blaufärbung zeigt die Anwesenheit von Jodid an.

Erfassungsgrenze: 0,1 γ Jod.
Grenzkonzentration: 1:500000.
Reagenzien: 1. Bromwasser.
2. Phenol (fest).
3. Verdünnte Schwefelsäure.
4. 5proz. Kaliumjodidlösung.
6. Stärkelösung.

b) 1 Tropfen der Probelösung wird in einem Mikroporzellantiegel mit einem Tropfen einer alkalischen $^1/_{10}$ normalen Kaliumpermanganatlösung versetzt und erwärmt, wobei sich Braunstein ausscheidet; die noch warme Lösung wird mit 4n-Schwefelsäure angesäuert und so lange tropfenweise 1n-Natriumazidlösung zugesetzt, bis der Niederschlag verschwunden und die Lösung klar geworden ist. Der Überschuß an Stickstoffwasserstoffsäure wird durch Erhitzen (Abzug!) entfernt und nach dem Erkalten das gebildete Jodat wie unter a) beschrieben mittels Kaliumjodid nachgewiesen.

Erfassungsgrenze: 0,1 γ Jod.
Grenzkonzentration: 1:500000.
Reagenzien: 1. 0,1n-Kaliumpermanganatlösung mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt.
2. 4n-Schwefelsäure.
3. 1n-Natriumazidlösung.
4. 5proz. Kaliumjodidlösung.
5. Stärkelösung.

4. Nachweis von Jodiden neben Cyaniden.

Wie bereits auf S. 258 ausgeführt wurde, lassen sich Jodide in saurer Lösung mittels Kaliumnitrit an einer Jodentbindung nicht erkennen, wenn gleichzeitig Cyanide zugegen sind, weil die Bildung von Jodcyan gemäß

$$HCN + J_2 = CNJ + HJ$$

das primär freigemacht Jod sofort verbraucht.

Es ist demnach bei Anwesenheit von Cyaniden vor der Anstellung eines Jodnachweises die Entfernung von Cyanid erforderlich; diese kann entweder durch Ansäuern und Auskochen der zu prüfenden Lösung er-

folgen, wodurch Blausäure restlos verflüchtigt wird, oder durch Zusatz solcher Oxydationsmittel, welche Cyanid in Cyanat und Jodid in Jodat überführen; das gebildete Jodat kann dann nach Entfernung des überschüssigen Oxydationsmittels und Zusatz einer sauren Jodkalilösung an der Freimachung von Jod leicht erkannt werden.

Der Nachweis von Jodid nach Überführung in Jodat empfiehlt sich stets dann, wenn sehr kleine Mengen von Jodid erkannt werden sollen. Über die Durchführungsart vergl. S. 259.

Ist Jodid neben sehr viel Cyanid nachzuweisen, so empfiehlt es sich, um die Bildung größerer Braunsteinmengen zu verhindern, zunächst durch Ansäuern und Erwärmung (Abzug!) die Hauptmenge Blausäure zu entfernen und nach dem Erkalten durch Alkali und Permanganatzusatz die Oxydation des Jodids zu Jodat zu bewirken.

Fluorwasserstoffsäure.

1. Nachweis mit Zirkon-Alizarinlösung[1]).

Salzsaure Zirkonchloridlösungen werden durch alizarinsulfosaures-Natrium tief rotviolett gefärbt (vgl. S. 230); solche Lösungen werden auf Zusatz eines Überschusses von Fluorid momentan gelb, weil das Zirkonion dann unter Bildung des farblosen, komplexen Anions $[ZrF_6]''$ der Alizarinverbindung entzogen wird und demnach lediglich die Farbe des freigemachten Alizarins hinterbleibt.

In gleicher Weise wie Fluoride wirken auf die Zirkon-Alizarinverbindung solche Anionen, die mit Zirkon komplexe Ionen liefern, bzw. Zirkon ausfällen, demnach große Mengen Sulfate, Thiosulfate, Phosphate, Arseniate und Oxalate; auf die Anwesenheit solcher Ionen ist daher bei dem nachfolgenden Tüpfelnachweis[2]) Rücksicht zu nehmen.

Ausführung. Ein Streifen qualitativen Filtrierpapiers wird mit einer Zirkon-Alizarinlösung imprägniert und das getrocknete Papier mit einem Tropfen 50proz. Essigsäure befeuchtet; auf den feuchten roten Fleck wird 1 Tropfen der neutralen Probelösung gebracht, wonach bei Anwesenheit von Fluoriden ein gelber Fleck entsteht. Bei kleinen Fluormengen empfiehlt es sich, die Reaktion durch Erwärmen des Papiers im Wasserdampf zu beschleunigen.

Erfassungsgrenze: 8 γ Fluor.
Grenzkonzentration: 1:6250.

[1]) J. H. de Boer, Chem. Weekbl. **21**, 404. 1924; Chem. Ztrbtl. **1925** I 133.
[2]) F. Pavelka, Mikrochemie **6**, 149. 1928.

Oxalate können vor Anstellung des Nachweises durch Ausglühen der Probe entfernt werden; bei Anwesenheit von Sulfaten kann so vorgegangen werden, daß man zur Probelösung etwas Benzidinchlorhydrat bringt und dann 1 Tropfen der Benzidinsulfatsuspension auf das Reagenspapier bringt; eine durch Fluoride bewirkte Gelbfärbung des roten Reagenspapieres ist dann auf der Rückseite des Papiers deutlich zu erkennen.

Reagenzien: Zirkon-Alizarinpapier. Käufliches Zirkonoxyd wird mit verdünnter Salzsäure erwärmt und vom Ungelösten abfiltriert; die Lösung soll etwa 0,5 mg Zirkon in 1 cm^3 enthalten. Einige cm^3 der Zirkonlösung werden mit einem geringen Überschuß einer alkoholischen Lösung von Alizarin versetzt; der Überschuß an Alizarin ist dadurch zu erkennen, daß ein Teil der Lösung, mit Äther ausgeschüttelt, diesen gelb färbt. Die so bereitete Zirkon-Alizarinlösung wird 10 Minuten am Wasserbad erwärmt, dann mit der warmen Lösung Filtrierpapier imprägniert und dieses getrocknet.

2. Nachweis von Fluor in festen Substanzen[1]).

Ein direkter Nachweis auch unlöslicher Fluoride ist mittels der oben beschriebenen Zirkon-Alizarin-Probe gleichfalls möglich; derselbe gründet sich auf folgende Beobachtungen: Gefälltes oder natürlich vorkommendes Calciumfluorid löst sich in Gegenwart geringer Säuremengen außerordentlich leicht in einer warmen wäßrigen Lösung solcher Salze, die komplexe Fluoride zu bilden vermögen. Reines Calciumfluorid wird zu einer klaren Flüssigkeit gelöst; bei unreinen Produkten hinterbleibt lediglich die sog. „Gangart"[2]).

Zu den Salzen, die einen derartigen nassen Aufschluß von Calciumfluorid gestatten, gehört Borax, wobei offenbar Borfluorsäuren entstehen, ferner Beryllium-, Aluminium-, Eisen- und Chromsalze, deren lösende Wirkung zu erwarten ist, da ja die entsprechenden Metallfluorwasserstoffsäuren zumindest in Form ihrer Alkalisalze schon längst bekannt sind. Die lösende Wirkung der genannten Verbindungen beruht darauf,

---

[1]) F. Feigl, Mikrochemie 7, 12. 1929.

[2]) Bemerkt sei, daß bereits J. H. de Boer und J. Basart unlösliche Fluoride in Zirkonchloridlösungen auflösen und darin das Fluor mittels Alizarin als Indicator titrieren (Z. anorg. Ch. 152, 213. 1926).

daß sie das Gleichgewicht

$$\underbrace{CaF_2}_{\text{fest}} \rightleftharpoons \underbrace{CaF_2}_{\text{gelöst}} \rightleftharpoons Ca^{\cdot\cdot} + 2F'$$

welches von Wasserstoffionen gemäß der starken Dissoziation der Flußsäure nicht wesentlich gestört wird, durch Abfangen der Fluorionen und deren Einbau in ein komplexes Anion z. B. in $[AlF_6]'''$ oder $[BeF_4]''$ solange verschieben, bis alles Calciumfluorid in Lösung gebracht ist.

Eine salzsaure Lösung der Zirkonalizarinverbindung wirkt nun auch auf unlösliches Calciumfluorid ein, und zwar unter Bildung von $[ZrF_2]''$ und freiem Alizarin. Der Nachweis kann demnach so geführt werden, daß auf einem Objektträger eine ganz kleine Menge des gepulverten Fluorids mit einem Tropfen der violetten Reagenslösung verrührt wird: Es tritt augenblicklich Gelbfärbung auf.

Auch an Kristallflächen von natürlichem Flußspat gelingt der Nachweis nach einer ca. $^1/_2$—1 Minute dauernden Berührung mit der Reagenslösung; kleine Mengen von gepulvertem Fluorapatit, $3\,Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$, (ca. 3% Fluor) rufen gleichfalls nahezu momentan Gelbfärbung hervor, während gefälltes, tertiäres Calciumphosphat unter den gleichen Bedingungen erst nach einigen Minuten wirkt.

In einem Gemenge von Calciumfluorid und Bariumsulfat, das einem Mischungsverhältnis 1:200 entspricht, konnte in einem Häufchen von ca. 2 mg die Anwesenheit von Calciumfluorid noch leicht erkannt werden, was einer absoluten Menge von etwa $10\,\gamma$ CaF_2 entspricht.

Der Umstand, daß auch festes Calciumfluorid sich mit Zirkonalizarinat umsetzt, macht es möglich, den Fluoridnachweis auch bei Gegenwart von Phosphaten und Oxalaten auszuführen. In wäßriger Lösung behindert die Gegenwart der genannten Verbindungen die Erkennung des Fluors mittels Zirkonalizarinat, weil sie sich mit diesem zu unlöslichem Zirkonphosphat oder löslichen komplexen Zirkonphosphor- bzw. -oxalsäuren umsetzen und demnach gleichfalls die rote Zirkonalizarinverbindung unter Gelbfärbung zersetzen. Wenn man aber durch Fällung einer alkalischen oder neutralen Probelösung mit Calciumchlorid, Ausglühen des gebildeten Niederschlages und darauffolgende Digestion mit verdünnten Mineralsäuren das Calciumfluorid isoliert, so kann man dieses mittels der Zirkonalizarinatlösung leicht identifizieren[1]).

Als Reagenslösung, die vorrätig gehalten werden kann, hat sich folgende Mischung bewährt: 0,05 g Zirkonnitrat werden in 50 cm³ Wasser

[1]) Nach einer freundlichen Mitteilung von Herrn Prof. Dr. W. Böttger.

und 10 cm^3 konzentrierter Salzsäure gelöst und mit einer Lösung von 0,05 g alizarinsulfosaurem Natrium in 50 cm^3 Wasser vereinigt.

3. Nachweis durch Überführung in Siliciumtetrafluorid und Verseifung zu Kieselsäure[1]).

Sowohl lösliche als auch unlösliche Fluoride werden beim Erwärmen mit Quarzsand und konzentrierter Schwefelsäure gemäß

$$MeF_2 + H_2SO_4 = MeSO_4 + 2HF$$
$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$$

in flüchtiges Siliciumtetrafluorid verwandelt, welches, in einem Wassertropfen aufgefangen, gemäß

$$3SiF_4 + H_2O = 4H_4SiO_4 + 2H_2[SiF_6]$$

unter Bildung von Kiesel- und Kieselfluorwasserstoffsäure zersetzt wird. Diese beiden Verbindungen können nun mittels Ammonmolybdat in Silicomolybdänsäure übergeführt und diese dadurch nachgewiesen werden, daß sie im Gegensatz zu freier Molybdänsäure Benzidin in essigsaurer Lösung zu einem blauen Farbstoff zu oxydieren vermag unter gleichzeitiger Reduktion von Molybdäntrioxyd zu Molybdänblau[2]).

Für die Ausführung des Flußsäurenachweises hat sich die Verwendung des auf S. 121 beschriebenen und in Fig. VIII abgebildeten Apparates als sehr brauchbar erwiesen.

Das in der Glashülse aus der Probe mit konzentrierter Schwefelsäure entwickelte SiF_4 kann ohne Verluste durch den am Dorne des Verschlußstückes hängenden Wassertropfen aufgefangen und hydrolisiert werden.

Ausführung. In der Hülse des Apparates wird die mit reinstem Quarzsand vermischte Probe mit 1—2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure durchfeuchtet, das Verschlußstück mit einem daranhängenden Wassertropfen aufgesetzt, ca. 1 Minute gelinde erwärmt und nach Entfernung der Flamme noch 3—5 Minuten stehen gelassen. Der am Dorne des Verschlußstückes hängende Tropfen wird in einen Mikrotiegel gespült, 1—2 Tropfen Ammonmolybdat zugefügt und bis zum beginnenden Blasenwerfen erwärmt; nach völligem Erkalten werden 1 Tropfen Benzidin und einige Tropfen Natriumacetatlösung zugesetzt. Die Entstehung einer Blaufärbung zeigt die Anwesenheit von Kieselsäure und dadurch das Vorliegen von Fluor an.

---

[1]) F. Feigl und P. Krumholz, Mikrochemie, Pregl-Festschrift 1929. 83.

[2]) Über den Chemismus der Reaktion vgl. S. 308.

Erfassungsgrenze: 1 γ Fluor.

Reagenzien: 1. Quarzsand: käuflicher Quarzsand wird mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.
2. Konzentrierte Schwefelsäure.
3. Ammonmolybdatlösung: 15 g Ammonmolybdat werden in 300 cm³ Wasser gelöst und in 100 cm³ Salpetersäure (d = 1,2) gegossen.
4. 1proz. Lösung von Benzidin in 10proz. Essigsäure.
5. Gesättigte Natriumacetatlösung.

In den nachstehend angeführten Gesteinsproben[1]) konnte das Fluor bei der Verwendung von maximal 0,1 g Substanz nachgewiesen werden.

1. Abgeglühte Zinkblende mit ca.	1,50% F
2. Abgeglühte Zinkblende mit ca.	0,90 „ „
3. Abgeglühte Zinkblende mit ca.	0,60 „ „
4. Anderitoid mit ca.	0,06 „ „
5. Granitgneis mit ca.	0,02 „ „
6. Fleckamphibolit mit ca.	0,01 „ „

Carbonat- und sulfidhaltige Proben müssen vor Anstellung des Fluornachweises abgeglüht werden, um Entwicklung von Kohlendioxyd und Störung durch Bildung von Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd zu vermeiden; Jodide und Bromide stören insofern, als unter den Versuchsbedingungen freies Halogen entstehen kann, welches, im Wassertropfen aufgefangen, bei weiterer Behandlung Benzidin unter Blaufärbung oxydiert. Es empfiehlt sich daher, falls diese Halogenide vorliegen, sie erforderlicherweise nach Aufschluß der festen Probe durch Fällung mit Silbersulfat zu entfernen. Auch größere Mengen von Chloriden müssen entfernt werden, um ein Überschäumen durch gebildeten Chlorwasserstoff zu verhindern.

Größere Nitratmengen wirken ebenfalls störend, da die mit konzentrierter Schwefelsäure daraus freigemachte Salpetersäure sich in dem Wassertropfen anreichert und bei weiterer Behandlung Benzidin unter Gelbfärbung zersetzt.

Bei Anwesenheit von Nitraten ist daher die feste Probe bzw. der Abdampfrückstand abzuglühen, wobei Fluoride unverändert bleiben. Sind Lösungen auf einen etwaigen Fluorgehalt zu prüfen, so werden kleine Mengen derselben (erforderlicherweise nach Fällung mit Silber-

[1]) Vgl. hierzu H. Leitmeier und F. Feigl, Tscherm. Min. Petrogr. Mitt. 40, 6. 1929.

sulfat) auf Quarzsand eingedunstet und der Trockenrückstand in der beschriebenen Weise weiterbehandelt.

2. Nachweis mit Fernambukpapier.

Der in einer Abkochung von Fernambukholz enthaltene rötlichgelbe Farbstoff, das Brasilin, wird durch Flußsäure sowie durch Siliciumfluorid zitronengelb gefärbt.

Zur Durchführung[1]) des Fluornachweises in festen Stoffen (Mineralien, Schlacken usw.) wird die feingeriebene Substanz zunächst mit gepulvertem und auf Kohle geschmolzenem Phosphorsalz $NaNH_4HPO_4$ gemengt und auf einen Kanal von dünnem Platinblech gebracht, der, wie die Figur XI zeigt, in ein Glasröhrchen eingeschoben ist. Nun wird eine Lötrohrflamme so auf die Probe gerichtet, daß die Verbrennungsprodukte in die Glasröhre streichen. Fluoride liefern hierbei Fluorwasserstoffgas, das mit der sauren Luft ausströmt und bei Berührung mit feuchtem Fernambukpapier dieses gelb färbt.



Fig. XI.

Bei Fluoride enthaltenden Silicaten entsteht Siliciumtetrafluorid, welches ein in die Glasröhre eingeschobenes Fernambukpapier ebenfalls gelb färbt.

Wasserhaltige Mineralien mit geringem Gehalt an Fluoriden bewirken in der Regel, in einem an einem Ende zugeschmolzenen Glasrohr ohne Zusatz erhitzt, schon Gelbfärbung eines in die Röhre eingeschobenen feuchten Fernambukpapieres.

Cyanwasserstoffsäure.

1. Nachweis mit Kupferacetat-Benzidinacetat[2]).

Die Überführung des farblosen Benzidinacetats in blaue, chinoide Imidverbindungen (vgl. S. 211) erfolgt nicht nur durch Oxydationsmittel, sondern auch durch Sauerstoff im status nascens. Atomarer und daher gegenüber Benzidin wirksamer Sauerstoff entsteht nun bei der Einwirkung von Blausäure auf Kupferacetat unter Cuprocyanidbildung gemäß

$$Cu(C_2H_3O_2)_2 + 2HCN = Cu(CN)_2 + 2CH_3COOH$$
$$2Cu(CN)_2 + H_2O = Cu_2(CN)_2 + 2HCN + O\,.$$

[1]) Die Vorschrift ist von Th. W. Fresenius, Qualitative Analyse (17. Aufl., 1919, S. 385) entnommen; der Nachweis ist bereits von Berzelius beschrieben worden.

[2]) J. Moir, Chem. News **102**, 17, 1910; Chem. Ztrblt. **1910** II 688. C. Pertusi und E. Gastaldi, Ch. Ztg. **37**, 609. 1913. A. Sievert und A. Hermsdorff, Z. angew. Ch. **34**, 3. 1921.

Demgemäß wird durch Einleiten von Cyanwasserstoff in eine Lösung von Kupfer- und Benzidinacetat oder beim Auftreffen von blausäurehaltiger Luft auf Filtrierpapier, das mit einer Lösung von Kupferacetat und Benzidinacetat getränkt ist, momentan eine Blaufärbung durch das Oxydationsprodukt des Benzidins bewirkt.

Diese sehr empfindliche Farbreaktion ist bei Abwesenheit oxydierender oder reduzierender Verbindungen für Blausäure spezifisch und kann zum Nachweis sowohl durch Säuren zersetzlicher als auch unzersetzlicher Cyanide verwendet werden, wenn nach a) oder b) vorgegangen wird.

Ausführung. a) 1 Tropfen der zu prüfenden Lösung wird in einem Mikroporzellantiegelchen mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt und auf das Tiegelchen ein Filtrierpapierscheibchen gelegt, das mit einem Tropfen der Reagenslösung befeuchtet wurde; durch Auflage eines kleinen Uhrgläschens auf das Filterscheibchen läßt sich ein hinreichend dichter Abschluß erzielen. Je nach der Menge an freigemachter Blausäure entsteht auf dem weißen Papier ein mehr oder weniger intensiver blauer Kreis.

Erfassungsgrenze: 0,25 γ Cyan.
Grenzkonzentration: 1 : 200000.

b) 1 Tropfen der zu prüfenden Lösung oder wenige mg einer festen Substanz werden in das Zersetzungsgefäß des auf S. 122 angegebenen und in Fig. IX abgebildeten Apparates gebracht, 1—2 dünne Zinkplättchen sowie 2—3 Tropfen verdünnter Schwefelsäure zugegeben, mit dem Trichteraufsatz verschlossen und schwach erwärmt. Auf den Trichteraufsatz wird ein mit der Reagenslösung befeuchtetes Filterscheibchen gelegt, welches dann durch etwa freigemachten und vom Wasserstoff mitgeführten Cyanwasserstoff blau gefärbt wird.

Erfassungsgrenze: 1 γ Cyan.
Grenzkonzentration: 1 : 50000.
Reagenzien: 1. Verdünnte Schwefelsäure.
2. Zinkmetall in dünnen Stäbchen.
3. Kupferacetat-Benzidinacetatlösung.

Für den praktischen Gebrauch bewahrt man die Lösungen von Kupferacetat und Benzidinacetat zweckmäßig getrennt in gut verschließbaren, braunen Flaschen auf, um jederzeit frisches Reagens

herstellen zu können. (Ein Gemenge der Acetate ist höchstens 2 Wochen haltbar.) Es enthält:

Lösung I 2,86 g Kupferacetat im Liter.

Lösung II 475 cm³ bei Zimmertemperatur gesättigte Benzidinacetatlösung und 525 cm³ Wasser.

Die Lösungen I und II zu gleichen Teilen vermischt, ergeben das Blausäurereagens.

2. Nachweis mit Kupfersulfid[1]).

Kupfersulfid ist in Kaliumcyanid in der Kälte leicht löslich unter Bildung von komplexem Kaliumkupfercyanid gemäß:

$$CuS + 4KCN = K_2[Cu(CN)_4] + K_2S\,.$$

Es wird daher eine Suspension von Kupfersulfid durch Cyanide vollkommen geklärt, was zum Nachweis von Cyaniden auch neben Ferro- und Ferricyaniden, Jodiden, Bromiden und Chloriden dienen kann.

Ausführung. a) 1 Tropfen der frisch bereiteten Kupfersulfidsuspension wird auf ein Filtrierpapier oder auf eine Tüpfelplatte gebracht und 1 Tropfen der zu prüfenden Lösung hinzugebracht. Bei Anwesenheit von Cyanid wird der durch Kupfersulfid erzeugte, braune Fleck bzw. die Braunfärbung des Tropfens *momentan zum Verschwinden* gebracht.

Erfassungsgrenze: 2,5 γ Cyan.
Grenzkonzentration: 1:20000.
Reagenzien: Kupfersulfidsuspension.

1,25 g kristallisiertes Kupfersulfat wird in 1 l Wasser gelöst und nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniak mit wenig Schwefelwasserstoff getrübt.

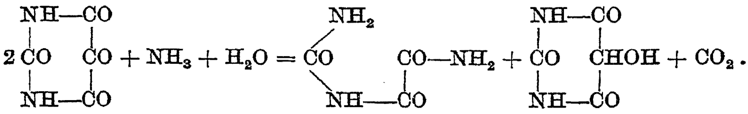
b) Man kann den Nachweis auch auf Kupfersulfidpapier durchführen, das folgendermaßen zu bereiten ist: Filtrierpapier wird mit einer ammoniakalischen Lösung von 1 g Kupfersulfat im Liter imprägniert und getrocknet; unmittelbar vor Anstellung des Versuches wird auf das Papier Schwefelwasserstoff geblasen, wodurch das Papier gleichmäßig gelbbraun gefärbt wird. 1 Tropfen der Probelösung auf dieses Papier gebracht, erzeugt dann einen weißen Kreis, falls Cyanid zugegen war.

Erfassungsgrenze: 1,25 γ Cyan.
Grenzkonzentration: 1:40000.

[1]) O. L. Barneby, J. Am. chem. Soc. **36**, 1092. 1914; Chem. Ztrblt. **1914** II 435.

3. Nachweis durch Katalyse der Oxaluramidbildung[1]).

Die Überführung von Alloxan durch Ammoniak in Oxaluramid und Dialursäure läßt sich durch nachstehende Gleichung darstellen:



Alloxan — Oxaluramid — Dialursäure

Obige Umsetzung erfolgt unmeßbar langsam, kann aber durch **Spuren Blausäure** katalysiert werden, ohne daß Cyanwasserstoff als Reaktionsteilnehmer in der Umsetzungsgleichung auftritt. Dieser Umstand sowie das ausgezeichnete Kristallisationsvermögen des Oxaluramids bietet die Möglichkeit, Blausäure bzw. Cyanide folgendermaßen nachzuweisen:

Ausführung. 1 Tropfen der zu prüfenden Lösung oder ein Körnchen der festen Substanz wird in das S. 221 beschriebene und in Fig. VIII abgebildete Zersetzungsgefäß gebracht und mit 1—3 Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt. Den Glasknopf des Verschlußstückes versieht man mit einem Tropfen einer frisch bereiteten Alloxanlösung, welche mit einer Spur Ammoniak alkalisiert wurde. Durch die Einwirkung der frei gemachten Blausäure entsteht nach kurzer Zeit (eventuell nach gelindem Erwärmen durch Einstellen des Zersetzungsgefäßes in ein Schälchen mit warmem Wasser) in dem hängenden Tröpfchen eine deutliche Abscheidung von Kristallen des Oxaluramids.

Es kann auch so vorgegangen werden, daß man die Blausäure in einem Tropfen Ammoniak oder Pyridin auffängt und diesen hernach auf einem Objektträger mit einem Tropfen Alloxan vereinigt.

Liegen komplexe Cyanide vor, so ist das Verfahren insofern abzuändern, als dann die Entbindung von Blausäure durch Schwefelsäure bei Gegenwart einiger Blättchen Zink vorzunehmen ist; zweckmäßig geschieht dies in einem kleinen Bechergläschen, das mit einem Uhrglas bedeckt ist, an dem ein Tropfen der Alloxanlösung hängt.

Reagenzien: Wässerige Alloxanlösung.

[1]) G. Denigès, Mikrochemie 4, 149. 1926.

Darstellung von Alloxan[1]).

In einer Mischung von 1 T. HNO_3(1,42) mit 8—10 Tlen H_2O (60—70°) wird langsam Harnsäure bis zur Sättigung eingetragen, hierauf erhitzt und filtriert. Durch Zusatz einer Mischung (1:1) von konz. $SnCl_2$-Lösung und roher HCl wird Alloxanthin gefällt. Nach Filtration, Waschen (mit kaltem Wasser) und Trocknen wird das Alloxanthin mit einem Gemisch von 2 Tl. HNO_3(1,50) und 1 Tl. HNO_3(1,42) zu einem Brei angerührt und so lange stehen gelassen, bis eine Probe in Wasser klar löslich ist. Das so entstandene Alloxan wird durch Abpressen getrocknet, in einer Schale auf dem Wasserbad zur Vertreibung nicht verbrauchter Salpetersäure erhitzt und aus möglichst wenig siedendem Wasser umkristallisiert.

4. Nachweis durch Entfärbung von Jodstärke[2]).

Freie Blausäure bildet mit elementarem Jod gemäß

$$HCN + J_2 = HJ + CNJ$$

farbloses Jodcyan und entfärbt dadurch eine blaue Jodstärkelösung. Da nun aus löslichen Jodiden durch Zusatz von Mineralsäure unmittelbar die flüchtige Cyanwasserstoffsäure entsteht und aus unlöslichen, nicht dissoziierten oder komplexen Cyaniden durch Zink und Schwefelsäure Cyanwasserstoff entwickelt werden kann, so läßt sich durch die Entfärbung von Jodstärke Cyan in jeder Bindung nachweisen.

Beeinträchtigt wird die Eindeutigkeit des Nachweises durch die Anwesenheit von Sulfiden, Sulfiten oder Thiosulfaten, da Schwefelwasserstoff und schweflige Säure Jod gleichfalls entfärben.

Je nachdem ob durch Säuren zersetzliche oder beständige Cyanide vorliegen, ist der Nachweis nach a) oder b) auszuführen[3]).

Ausführung. a) 1 Tropfen der Probelösung, die ein durch Säure zersetzliches Cyanid enthält, wird im Entwicklungsgefäß des auf S. 221 besprochenen und in Fig. VIII abgebildeten Apparates mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit dem Aufsatz verschlossen, auf dessen Glasknopf 1 Tropfen einer Jodstärkelösung aufgebracht wird. Je nach der Menge an freigemachter Blausäure (bei kleinen Cyanidmengen gelindes Erwärmen) wird die Jodstärke mehr oder weniger schnell entfärbt.

Erfassungsgrenze: 1 γ Cyan.
Grenzkonzentration: 1:50000.

1) Beilstein, Handb. 3. Aufl., Bd. I, 1399.
2) Der Nachweis stammt von F. Schönbein.
3) Nach Versuchen von Herrn H. J. Kapulitzas.

Reagenzien: 1. Verdünnte Schwefelsäure.
2. Jodstärkelösung. 1 cm^3 der nach S. 258 bereiteten Stärkelösung wird unmittelbar vor dem Versuch mit einem Tropfen einer etwa 0,1 n-Jodlösung vermengt und von der blauen Lösung 1 Tropfen auf den Knopf gebracht.

b) 1 Tropfen der zu untersuchenden Lösung eines durch Säuren nicht zersetzbaren Cyanids bzw. ein stecknadelkopfgroßes Stückchen einer festen Probe wird in dem Entwicklungsgefäß des auf S. 122 besprochenen und in Fig. IX abgebildeten Gasentwicklungsapparates mit 2—3 Stäbchen metallischem Zink und 1—2 Tropfen verdünnter Schwefelsäure zusammengebracht und sogleich mit dem Trichteraufsatz verschlossen; der Trichteraufsatz wird mit einem Streifen eines Jodkalistärkepapieres bedeckt, auf welchem durch Aufbringen eines Tropfens einer mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten 0,1proz. Kaliumjodatlösung ein Jodstärkefleck erzeugt worden ist. Bei Entwicklung von Cyanwasserstoffsäure verschwindet der blauviolette Fleck.

Erfassungsgrenze: 1 γ Cyan.

Grenzkonzentration: 1 : 50000.

Reagenzien: 1. Zink in Stäbchen.
2. Verdünnte Schwefelsäure.
3. Jodkalistärkepapier.
4. 0,1proz. Kaliumjodatlösung.

Nachweis von Cyanion neben Sulfiden und Sulfiten.

Die unter 1, 2 und 4 beschriebenen Nachweise können bei Anwesenheit von Sulfiden und Sulfiten nicht durchgeführt werden. In solchen Fällen empfiehlt es sich, das Cyanion nach Überführung in Rhodanion durch die empfindliche Eisenreaktion nachzuweisen; diese Überführung gelingt durch Erwärmung mit gelbem Schwefelammon:

$$CN' + (NH_4)_2S_2 = CNS' + (NH_4)_2\,S.$$

Sofern von Haus aus Rhodanide zugegen waren, ist zunächst eine Isolierung des Cyans (etwa durch Fällung als Zinkcyanid) erforderlich.

Ausführung. 1 Tropfen der Probelösung wird auf einem Uhrglas mit einem Tropfen gelben Schwefelammon verrührt und so lange erwärmt, bis sich um die Flüssigkeit ein Saum von Schwefel gebildet hat. (Eindunsten bis zur Trockene ist zu vermeiden.) Nach Zusatz

von 1—2 Tropfen verdünnter Salzsäure wird erkalten gelassen und 1—2 Tropfen einer Ferrichloridlösung zugegeben. Eine Rotfärbung zeigt die Anwesenheit von Cyan in der Probelösung an.

Erfassungsgrenze: 1 γ Cyan } neben der 500fachen Menge Natrium-
Grenzkonzentration: 1:50000 } sulfit und -sulfid.

5. Nachweis von Mercuricyanid.

A. In Lösung.

1. Durch Fällung mit Silbernitrat in alkalischer Lösung.

Mercuricyanid ist in wäßriger Lösung nur zu einem so geringen Teile dissoziiert und in Cyanionen gespalten, daß auf Zusatz von Silbernitrat kein Silbercyanid ausfällt, da das Ionenprodukt von Cyansilber nicht erreicht wird. Infolge der geringen Dissoziation des Mercuricyanids unterbleiben auch andere für das Cyanion charakteristische Reaktionen; so entweicht aus Mercuricyanid oder aus Kaliumcyanidlösung, die mit überschüssigem Mercurichlorid versetzt ist, beim Ansäuern mit Mineralsäuren keine Blausäure, das Cyanid ist nicht oxydierbar u. a.[1]). Auf Zusatz von Alkalien zu Mercuricyanid wird jedoch der ursprünglich festgebundene Cyanrest wieder reaktionsfähig; es wird dann durch Silbernitrat unlösliches Silbercyanid gefällt und alle anderen für das Cyan bekannten Umsetzungen treten ein[2]). Die Ursache dieser Erhöhung der Reaktionsfähigkeit des gelösten Mercuricyanids ist darin zu suchen, daß Alkalilaugen die Bildung von Komplexverbindungen bewirken, z. B. $Hg(CN)_2 \cdot KOH \cdot H_2O$, die gemäß

$$\begin{bmatrix} CN & & CN \\ & Hg & \\ H_2O & & OH \end{bmatrix} K$$

konstituiert ist und deren komplexes Anion nach

$$\begin{bmatrix} CN & & CN \\ & Hg & \\ H_2O & & OH \end{bmatrix}' \qquad CN' + H_2O + Hg(CN)OH$$

zerfällt. Dieses Anion bildet sich nach der Umsetzungsgleichung

$$Hg(CN)_2 + OH' + H_2O = \begin{bmatrix} CN & & CN \\ & Hg & \\ H_2O & & OH \end{bmatrix}'$$

[1]) K. A. Hofmann und H. Wagner, Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 317, 1628. 1908.

[2]) Vgl. hierzu K. A. Hofmann und H. Kirmreuther, Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 314. 1908, sowie F. Feigl und J. Tamchyna, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 1897. 1929.

auch auf Zusatz von Natriumacetat, sowie aller Alkalisalze schwacher Säuren, die infolge Hydrolyse alkalisch reagieren. Demgemäß läßt sich in einer Lösung von Quecksilbercyanid das Cyan folgendermaßen erkennen.

Ausführung. 1 Tropfen der sauren Probelösung wird auf einem Uhrglas mit Silbernitrat versetzt, wobei die Lösung klar bleibt; wird hierauf 1 Tropfen Natriumacetat hinzugefügt, so tritt, wenn die Lösung alkalisch wird, Silbercyanidfällung ein.

Erfassungsgrenze: 5 γ Mercuricyanid.
Grenzkonzentration: 1:10000.

2. Durch Überführung in $[HgJ_4]''$ und CN' [1]).

Infolge der geringen Dissoziation des Mercuricyanids in wäßriger Lösung ist die Konzentration an Cyanionen so klein, daß die Entbindung von Blausäure gemäß $CN' + H^{\cdot} \rightarrow HCN$ nur in einem nicht mehr nachweisbaren Ausmaße erfolgt. Die Wirkung von Mineralsäuren auf Mercuricyanid kann aber erheblich gesteigert werden, wenn überschüssiges Kaliumjodid zugesetzt wird. Es vollzieht sich dann die Umsetzung:

$$Hg(CN)_2 + 4KJ \rightleftarrows K_2[HgJ_4] + 2KCN,$$

deren Gleichgewicht so weitgehend zur Bildung von Kaliumcyanid führt, daß auf Zusatz von Säure Bildung von Cyanwasserstoff erfolgt, der auf die S. 266 angegebene Weise nachgewiesen werden kann.

B. In festen Stoffen [2]).

Mercuricyanid sowie andere feste Cyanide (z. B. $Ag_3[Fe(CN)_6]$ $Ag_4[Fe(CN_6)]$) lassen sich nach Überführung in Rhodanid durch die empfindliche Eisen-Rhodan-Reaktion erkennen; die Überführung geschieht zweckmäßig durch Erhitzen der festen Probe mit Natriumthiosulfat, wodurch unter Entschwefelung desselben Rhodanid und das jeweilige Metallsulfid entsteht.

Natriumthiosulfat ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) wird in einer Platinöse erhitzt, bis das Kristallwasser entwichen ist und die Masse sich aufbläht; dann wird eine kleine Probe der zu untersuchenden Substanz zugesetzt und in der Flamme erhitzt, bis der Schwefel zu verbrennen beginnt. Längeres Erhitzen ist zu vermeiden, da sonst Oxydation des gebundenen Rhodanids zu Sulfat erfolgen könnte. Die in der Platinöse befindliche Masse

[1]) J. M. Kolthoff, Z. anal. Ch. 57, 14. 1918.
[2]) A. Fröhde, Ref. Z. anal. Ch. 2, 362. 1862.

wird nun in mit verdünnter Salzsäure angesäuerte Ferrichloridlösung eingetragen. Enthielt die Probe Cyanide, so entsteht die blutrote Färbung von Ferrirhodanid. Sollte noch unzersetztes Thiosulfat zugegen sein, so kann eine vorübergehende Rotfärbung (komplexes Ferrithiosulfat) eintreten.

3. Nachweis durch Jodcyanbildung[1]).

Obwohl das Quecksilbercyanid als Nichtelektrolyt in wäßriger Lösung weder mit Kaliumjodid noch mit Silbernitrat unter Quecksilberjodid- bzw. Silbercyanidbildung reagiert, vermag es sich mit einer Jodjodkalilösung gemäß

$$Hg(CN)_2 + 2KJ + 2J_2 = K_2[HgJ_4] + 2CNJ$$

momentan umzusetzen. Es wird demnach eine Jodlösung durch Quecksilbercyanid entfärbt, was bei Abwesenheit anderer Stoffe, die mit Jod reagieren, zum eindeutigen und empfindlichen Nachweis von Quecksilbercyanid dienen kann.

Die Jodlösung muß reichliche Mengen Kaliumjodid enthalten, um eine Entfärbung durch andere Quecksilbersalze (HgJ_2-Bildung) zu verhindern.

Ausführung. 1 Tropfen der Probelösung wird auf einer Tüpfelplatte mit einem Tropfen einer verdünnten Jodlösung versetzt; bei Anwesenheit von Quecksilbercyanid erfolgt Entfärbung. Der Nachweis kann auch so geführt werden, daß man auf einem Streifen Jodkalistärkepapier 1 Tropfen einer verdünnten Jodlösung aufbringt und den so gebildeten feuchten Jodstärkefleck mit einem Tropfen der Probelösung antüpfelt; durch die Bildung von Jodcyan entsteht auf dem blauen Untergrund ein weißer Fleck.

Erfassungsgrenze: 0,25 γ Mercuricyanid.
Grenzkonzentration: 1 : 200 000.
Reagenzien: 1. 0,005n-Jodlösung.
2. Jodkalistärkepapier.

Rhodanwasserstoffsäure.

1. Nachweis mit Natriumazid und Jod[2]).

Sowohl lösliche als auch unlösliche Rhodanide beschleunigen die für sich allein nicht oder nur unmeßbar langsam verlaufende Umsetzung $2NaN_3 + J_2 \rightarrow 2NaJ + 3N_2$ und können an der hierbei auftretenden Stick-

[1]) Nach Untersuchungen von Herrn H. J. Kapulitzas.
[2]) Nach Versuchen von Frl. G. Hirsch; Vgl. F. Feigl, Mikrochemie 7, 12. 1929.

stoffentwicklung erkannt werden (vgl. S. 51). Bei Anwesenheit von Sulfiden und Thiosulfaten, die in gleicher Weise wirken, sind besondere Maßnahmen (vgl. unten) erforderlich.

Ausführung. Auf einer Tüpfelplatte oder in dem S. 285 abgebildeten Kapillarröhrchen werden je 1 Tropfen der Probelösung und der Jodazidlösung vereinigt; bei Anwesenheit von Rhodaniden entweichen Gasblasen (Stickstoff).

Erfassungsgrenze: 1,5 γ Kaliumrhodanid.
Grenzkonzentration: 1:33000.

Durch die Anwesenheit von Chloriden und Bromiden wird der Rhodannachweis nicht beeinträchtigt. Für solche Fälle stellt demnach die Azidreaktion auf Rhodan gegenüber der bekannten Eisenrhodanreaktion keinen Vorteil dar, da letztere hinreichend empfindlich und eindeutig ist. Hingegen besteht ein Bedürfnis für einen schnellen Rhodannachweis bei Gegenwart von Oxal-, Weinsäure- sowie anderen organischen Oxysäuren, Phosphorsäure, Ferrocyanwasserstoffsäure, vor allem aber bei Gegenwart von Jodiden; bekanntlich wird durch die Bildung komplexer Eisensalze bei Anwesenheit der organischen Säuren sowie der Phosphorsäure die Rhodanidreaktion gänzlich verhindert oder zumindest gehemmt, mit Ferrocyanid entsteht Berlinerblau. Bei Anwesenheit von Jodiden ist der Nachweis mit Ferrichlorid deshalb nicht anwendbar, weil das gemäß $2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2J' \rightarrow 2Fe^{\cdot\cdot} + J_2$ freigemachte Jod die Erkennung des roten Ferrirhodanids unmöglich macht. Die durch Rhodanide auslösbare Jodazidreaktion wird von den genannten organischen Säuren nicht beeinträchtigt. Hingegen wird sie unempfindlicher bei Anwesenheit von Natriumphosphat oder Kaliumferrocyanid. Die Herabsetzung der Empfindlichkeit bei der Durchführung des Nachweises als Tropfenreaktion wurde noch nicht bestimmt; sie dürfte jedoch von der gleichen Größenordnung sein, wie die bei der Verwendung größerer Probemengen im Reagensglas. So ist die Grenze der Nachweisbarkeit in 2 cm^3 einer reinen Kaliumrhodanidlösung bei 0,019 mg Kaliumrhodanid gelegen; im gleichen Volumen sinkt bei Anwesenheit von 1 mg Natriumphosphat oder 30 mg Kaliumferrocyanid die Erfassungsgrenze auf 0,03 mg Kaliumrhodanid.

Nachweis von Spuren Kaliumrhodanid in Kaliumjodid.

Wie bereits erwähnt, ist ein Nachweis von Rhodaniden neben Jodiden mittels der Ferrirhodanidreaktion nicht durchführbar, weil das unter den Versuchsbedingungen freigemachte Jod die Erkennung des roten Ferri-

rhodanids unmöglich macht. Bei Gegenwart geringer Mengen von Jodiden ist die Jodazidreaktion auf Rhodan ohne weiteres durchführbar. Hingegen wird aus noch nicht bekannten Gründen dieser Nachweis durch viel Jodid auffällig gehemmt, mitunter sogar gänzlich verhindert. Da die Reaktionshemmung lediglich von den vorhandenen Jodionen hervorgerufen wird, so kann durch Herabsetzung der Jodionenkonzentration die Hemmung aufgehoben werden. Dies ist auf einfache Weise durch Zusatz von Quecksilberchlorid zu erreichen, wodurch gemäß

$$Hg^{\cdot\cdot} + 4\,J' = [HgJ_4]''$$

komplexes Mercurijodion gebildet wird, welches die Katalyse der Jod-Azidreaktion durch Rhodan nicht behindert.

Ausführung. 1 Tropfen der Probelösung wird auf ein Uhrglas gebracht und mittels einer Kapillare so lange kleine Tröpfchen einer kaltgesättigten wäßrigen Lösung von Quecksilberchlorid zugesetzt, bis ein geringer bleibender Niederschlag von rotem Quecksilberjodid entsteht. Hierauf wird 1 Tropfen der Jodazidlösung zugesetzt und auf eine Entwicklung von Stickstoffbläschen geachtet. Der Quecksilberchloridzusatz kann auch nach Zugabe der Jodazidlösung erfolgen.

Erfassungsgrenze: 1,5 γ bzw. 3 γ Kaliumrhodanid
Grenzkonzentration: 1:33000 bzw. 1:16500
} neben der 3500- bzw. 6000fachen Menge Kaliumjodid.

Nachweis von Rhodaniden neben Sulfiden und Thiosulfaten. Da Sulfide und Thiosulfate gleichfalls die Jodazidreaktion auszulösen vermögen (vgl. S. 282), so können Rhodanide neben den genannten Verbindungen nur nach deren vorheriger Entfernung mittels der Katalysenreaktion nachgewiesen werden; diese Entfernung kann durch die Fällung mittels Quecksilberchlorid bewirkt werden, welches sich mit Sulfiden und Thiosulfaten gemäß

$$S'' + Hg^{\cdot\cdot} = HgS$$
$$S_2O_3'' + Hg^{\cdot\cdot} + H_2O = HgS + 2\,H^{\cdot} + SO_4''$$

umsetzt. Der Nachweis von Rhodan muß dann nach erfolgter Filtration oder Zentrifugieren des gebildeten Quecksilbersulfids (bei Verwendung von überschüssigem Quecksilberchlorid entsteht die weiße Verbindung $2\,HgS \cdot HgCl_2$) im klaren Filtrat mittels der Jodazidlösung vorgenommen werden[1].

Erfassungsgrenze: 10 γ Kaliumrhodanid neben 360 γ Natriumthiosulfat.

[1] Auch die beim Thiosulfatnachweis (S. 293) angegebene Filterstreifenmethode dürfte anwendbar sein.

2. Nachweis durch Überführung in Blausäure[1]).

Lösliche Rhodanide lassen sich unter geeigneten Bedingungen in Cyanide überführen und diese dann mittels eines der bei der Blausäure angegebenen Nachweise erkennen. Die Überführung in Cyanid gelingt in saurer Lösung durch Zusatz von Kaliumpermanganat; sie erfolgt bei Zimmertemperatur momentan gemäß

$$5CNS' + 6MnO_4' + 8H^{\cdot} = 6Mn^{\cdot\cdot} + 5SO_4'' + 5CN' + 4H_2O\,.$$

Soll der Nachweis von Rhodanid durch die nach vorstehender Reaktionsgleichung gebildete Blausäure erfolgen, so darf natürlich von Haus aus keine Blausäure in Form von löslichen Cyaniden anwesend sein; erforderlichenfalls ist daher zunächst mit verdünnter Säure zu erwärmen (Abzug!), um Blausäure restlos zu vertreiben.

Chloride, Bromide und Jodide dürfen nicht zugegen sein, da diese durch Kaliumpermanganat in die entsprechenden freien Halogene übergeführt werden, die Benzidin unter Bildung von Benzidinblau zu oxydieren vermögen.

Selbstredend beeinträchtigt die Bildung oxydierender oder reduzierender Gase die Eindeutigkeit des Nachweises.

Ausführung. In dem S. 122 beschriebenen Gasentwicklungsapparate mit Trichteraufsatz werden je 1 Tropfen der zu prüfenden Lösung mit 1—3 Tropfen einer sauren Kaliumpermanganatlösung zusammengebracht und bei kleinen Rhodanidmengen gelinde erwärmt. Der bei Anwesenheit von Rhodaniden entstehende Cyanwasserstoff kann durch die Blaufärbung eines auf dem Trichter aufliegenden Kupferacetat-Benzidinpapieres oder durch eine andere Blausäurereaktion erkannt werden[2]).

Erfassungsgrenze: 1 γ Rhodan.
Grenzkonzentration: 1 : 50000.
Reagenzien: 1. Schwefelsaure Kaliumpermanganatlösung.
2. Kupferacetat-Benzidinacetatpapier. Herstellung vgl. S. 267.

3. Nachweis mit Kobaltsalzen[3]).

Kobaltsalze liefern mit Rhodaniden bei Gegenwart von Aceton eine blaue Lösung von $K_2[Co(CNS)_4]$ (siehe S. 194). Diese Umsetzung kann

---

[1]) W. P. Malitzky und M. T. Koslowsky, Mikrochemie 7, 98. 1929.
[2]) Bei Verwendung des bei der Chromylchloridreaktion (vgl. S. 254) beschriebenen Apparates lassen sich noch 0,12 γ Rhodan erkennen.
[3]) J. M. Kolthoff, Mikrochemie 8, 176. 1930.

nicht nur zum Nachweis von Kobalt, sondern auch zu einem empfindlichen Rhodannachweis verwendet werden.

Ausführung. 1 Tropfen der Probelösung wird in einem Mikrotiegel mit einem Tröpfchen (ca. 20 mm^3) 1proz. Kobaltsulfatlösung versetzt und zur Trockne verdampft. Der Rückstand ist auch bei Abwesenheit von Rhodanion rotviolett gefärbt; diese Färbung verschwindet aber wieder auf Zusatz einiger Tropfen Aceton, während bei Anwesenheit von Rhodanion das Aceton eine blaugrüne bis grüne Färbung annimmt.

Erfassungsgrenze: 1 γ Rhodan.
Grenzkonzentration: 1:50000.

Größere Mengen von Halogeniden, besonders Jodiden, bewirken unter den oben genannten Versuchsbedingungen lediglich eine schwach grüne Färbung. Es können 6 γ Rhodanid neben der 1000fachen Menge Jodid, Bromid, Chlorid, Thiosulfat und Acetat erkannt werden.

Die beiden letztgenannten Ionen bewirken beim Eindampfen mit Kobaltsulfat eine Grünfärbung, welche sich aber im Gegensatz zu der durch Rhodanide bewirkten dem Aceton nicht mitteilt.

Nitrite stören, da diese das Rhodanid unter Bildung von Nitrosylrhodanid zersetzen.

Ferrocyanwasserstoffsäure.

1. Nachweis neben Rhodanid[1]).

Der empfindliche Nachweis von Ferrocyanid mittels Ferrichlorid kann bei Anwesenheit von Rhodanid weder in der Eprouvette noch auf der Tüpfelplatte ausgeführt werden, weil größere Mengen des gleichzeitig entstehenden tiefroten Ferrirhodanids die Erkennung von Berlinerblau völlig verhindern.

Auf Filtrierpapier als Tüpfelreaktion ausgeführt, bietet der Nachweis auch kleiner Mengen Ferrocyanid neben viel Rhodanid keinerlei Schwierigkeit; er kann entweder unter Benützung der kapillaren Trennung von Ferrocyanid und Rhodanid ausgeführt werden, oder unter gleichzeitiger Zuhilfenahme der leichten Zersetzbarkeit von Ferrirhodanid durch Quecksilberchlorid, bzw. Natriumfluorid (vgl. S. 13) oder Natriumthiosulfat.

Ausführung. a) Auf Filtrierpapier, das mit einer Lösung von Ferrichlorid imprägniert ist, wird ein Tropfen der sauren Probelösung

[1]) Nach Versuchen von Herrn R. NOVÁČEK; die kapillare Trennung $[Fe(CN)_6]''''-CNS'$ wurde zuerst von G. GUTZEIT (Helv. chim. Acta, 12, 829. 1929) empfohlen.

aufgetragen. Das Ferrocyanid reagiert unmittelbar mit dem Ferrichlorid des Papiers unter Bildung eines blauen Kreises bzw. Kreisringes, während das Rhodanid weiter wandert und in einiger Entfernung vom Berlinerblaufleck einen konzentrischen roten Ring von Ferrirhodanid bildet. (S. Farbtafel I, Fig. XII.)

Erfassungsgrenze: 1,5 γ $[Fe(CN)_6]$ } neben der 2000fachen CNS-Menge.
Grenzkonzentration: 1:33000

Ein weitaus günstigeres Grenzverhältnis für den Nachweis von Ferrocyanid neben Rhodanid läßt sich erzielen, wenn man von der Zersetzung des Ferrirhodanids durch Mercurichlorid, Natriumfluorid oder Natriumthiosulfat Gebrauch macht.

b) Nach Aufbringen eines Tropfens einer sehr viel Rhodanid enthaltenden Probelösung auf Papier, das mit Ferrichlorid imprägniert ist, entsteht lediglich ein tiefroter Fleck; wird dieser mit einer Lösung von Quecksilberchlorid, Natriumfluorid oder Natriumthiosulfat betupft, so verschwindet die vom Ferrirhodanid herrührende Rotfärbung und auf dem weißen Papier tritt bei Anwesenheit von Ferrocyanid ein blauer Kreis bzw. Ring von Berlinerblau deutlich hervor.

Erfassungsgrenze: 0,5 γ $[Fe(CN)_6]$ } neben der 5000fachen CNS-Menge.
Grenzkonzentration: 1:100000

2. Nachweis neben Jodid und Rhodanid[1]).

Die empfindliche Berlinerblaureaktion auf Ferrocyanid wird nicht nur durch Rhodanide, sondern auch durch Jodide beeinträchtigt, da letztere in saurer Lösung durch Ferrisalze zu freiem Jod oxydiert werden, welches die Erkennung kleiner Mengen von Berlinerblau verhindert.

Bei der Ausführung des Ferrocyanidnachweises durch eine Tüpfelreaktion auf mit Ferrichlorid imprägniertem Filtrierpapier erhält man demnach bei Anwesenheit von viel Jodid lediglich einen tiefbraunen Fleck von Jod; durch Aufbringen eines Tropfens einer konzentrierten Natriumthiosulfatlösung wird sowohl das Jod als auch das gelbe Eisenpapier unter Tetrathionatbildung vollständig entfärbt und der vordem durch das Jod verdeckte Fleck von Berlinerblau tritt auf dem weißen Papier deutlich hervor. Da durch Tüpfeln mit Natriumthiosulfat sowohl die durch Jodid als durch Rhodanid bewirkte Störung der

[1]) Nach Versuchen von Herrn R. Nováček.

Berlinerblaureaktion aufgehoben wird, können Ferrocyanide durch Tüpfelreaktion auch neben diesen sonst störenden Begleitstoffen erkannt werden.

Erfassungsgrenze: 0,5 γ $Fe(CN)_6$ } neben der 3000fachen CNS- und
Grenzkonzentration: 1:100000 } 2000fachen J-Menge.

Bromsäure.

1. Nachweis mit Mangansulfat und Schwefelsäure[1]).

Bromate geben mit Mangansulfat und Schwefelsäure zunächst eine rote Färbung, die von intermediär gebildetem Manganisulfat herrührt; beim Kochen entsteht ein brauner Niederschlag von hydratischem Braunstein:

$$HBrO_3 + 6MnSO_4 + 3H_2SO_4 = 3Mn_2(SO_4)_3 + 2H_2O + HBr \quad (1)$$
$$5HBr + HBrO_3 = 3H_2O + 3Br_2 \quad (2)$$
$$Mn_2O_3 + H_2O + Br_2 = 2MnO_2 + 2HBr. \quad (3)$$

Chlorate und Jodate geben unter den gleichen Versuchsbedingungen weder eine Rotfärbung, noch einen Niederschlag.

Der Nachweis von Bromat mittels Mangansulfat und Schwefelsäure läßt sich auch in Form einer Tüpfelreaktion ausführen, wenn man die S. 211 angegebene Mangan-Benzidinreaktion anschließt[2]).

Ausführung. In einem Spitzröhrchen wird 1 Tropfen der Probelösung mit einem Tropfen einer mit wenig Schwefelsäure angesäuerten Mangansulfatlösung am Wasserbad 2—3 Minuten erwärmt, hierauf wird abkühlen gelassen, einige Tropfen essigsaurer Benzidinlösung und einige Kristalle Natriumacetat zugesetzt. Je nach der Menge an Bromat entsteht eine mehr oder weniger intensive Blaufärbung.

Erfassungsgrenze: 40 γ Kaliumbromat.

Grenzkonzentration: 1:2500.

Reagenzien: 1. 2proz. mit Schwefelsäure angesäuerte Mangansulfatlösung.
2. Essigsaure Benzidinlösung.
3. Festes Natriumacetat.

[1]) D. Vitali, Bl. chim. Pharm. 38, 201. 1899; Chem. Ztrblt. 1899 I 1083.
[2]) Nach Versuchen von Herrn S. Pickholz.

Jodsäure.

1. Nachweis mit unterphosphoriger Säure[1]).

Jodate werden schon in der Kälte durch unterphosphorige Säure zu Jodid reduziert; das hierbei intermediär gebildete freie Jod kann durch Stärke sichtbar gemacht werden und bildet ein Nachweismittel für das Vorliegen von Jodat. Bromate und Chlorate reagieren unter den Versuchsbedingungen nicht.

Die dem Nachweis zugrundeliegenden Umsetzungen sind:

$$\left.\begin{array}{r} JO_3' + 3PO_2''' = 3PO_3''' + J' \\ 5J' + JO_3' + 6H^{\cdot} = 3H_2O + 3J_2 \end{array}\right\} \text{schnell verlaufende Reaktionen.}$$

$$PO_3''' + J_2 + H_2O = PO_4''' + 2H^{\cdot} + 2J' \quad \text{langsam verlaufende Reaktion.}$$

Ausführung. Auf einer Tüpfelplatte wird 1 Tropfen der neutralen Probelösung mit einem Tropfen Stärkelösung vermengt und 1 Tropfen einer verdünnten Lösung von unterphosphoriger Säure zugesetzt. Bei Anwesenheit von Jodat entsteht eine vorübergehende Blaufärbung.

Erfassungsgrenze: 1 γ Jodsäure.
Grenzkonzentration: 1:50000.
Reagenzien: 1. Stärkelösung.
2. Verdünnte Lösung von unterphosphoriger Säure.

Schwefelwasserstoffsäure.

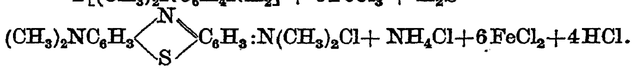
1. Nachweis durch Bildung von Methylenblau[2]).

Die organische Base p-Amidodimethylanilin



wird bei Anwesenheit von Schwefelwasserstoff durch Ferrichlorid in den Thiazinfarbstoff Methylenblau übergeführt

$$2[(CH_3)_2NC_6H_4NH_2] + 6FeCl_3 + H_2S =$$



Ausführung. Auf einer Tüpfelplatte wird 1 Tropfen der Probelösung mit einem Mikrotröpfchen konzentrierter Salzsäure versetzt, einige kleine Körnchen des Diamins darin gelöst und hierauf 1 Tropfen Ferrichlorid zugesetzt. Bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff

[1]) D. Vitali, Bl. chim. Pharm. 38, 201. 1899; Chem. Ztrblt. 1899 I 1083.
[2]) E. Fischer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 16, 2234. 1883.

nimmt die Flüssigkeit nach kurzer Zeit (2—3 Minuten) eine rein blaue Farbe an.

Erfassungsgrenze: 1 γ Schwefelwasserstoff.

Grenzkonzentration: 1:50000.

Reagenzien: 1. Konzentrierte Salzsäure.
2. p-Amidodimethylanilin (fest oder eine 1proz. Lösung).
3. 0,1n-Ferrichloridlösung.

2. Nachweis mit Nitroprussidnatrium[1]).

Das Nitroprussidnatrium $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ liefert in alkalischer Lösung mit Sulfiden eine rotviolette Färbung; die hierbei entstehende Verbindung, die auf Zusatz von Säuren wieder verschwindet, stellt vielleicht eine Additionsverbindung zwischen Alkalisulfid und Nitroprussidnatrium dar[2]).

Ausführung. Auf einer Tüpfelplatte wird 1 Tropfen der alkalischen Probelösung mit einem Tropfen Nitroprussidnatriumlösung versetzt. Je nach der Menge an Sulfid entsteht eine mehr oder weniger intensive Violettfärbung. Die Tüpfelreaktion kann auch auf einem mit ammoniakalischer (5proz.) Nitroprussidnatriumlösung imprägnierten Filtrierpapier ausgeführt werden.

Erfassungsgrenze: 1 γ Natriumsulfid.

Grenzkonzentration: 1:50000.

Reagenzien: 1proz. Lösung von Nitroprussidnatrium.

3. Nachweis mit Natriumazid und Jod[3]).

Dem nachstehend beschriebenen Nachweis von Schwefelwasserstoff und Sulfiden (sowie dem Nachweis von Thiosulfat und Rhodaniden, siehe später) liegt die erstmalig von F. RASCHIG[4]) beobachtete Tatsache zugrunde, daß Lösungen von Natriumazid (NaN_3) und Jod (als $KJ \cdot J_2$) aufeinander ohne Einwirkung sind, daß aber durch Eintragen eines Kriställchens Natriumsulfid- oder Thiosulfat sofort eine stürmische Ent-

[1]) H. KRÀL Z. anal. Ch. 36, 696. 1897.

[2]) K. A. HOFMANN (Lieb. Ann. 312, 1. 1900) formuliert die Natriumverbindung als $Na_4[Fe(CN)_5NOS]$; vgl. hierzu auch J. F. VIRGILI, Z. anal Ch. 45, 409. 1901.

[3]) F. FEIGL, Z. anal. Ch. 74, 369. 1928; vgl. L. METZ, Z. anal. Ch. 76, 347. 1929, sowie Jahresb. der Chem. Techn. Reichsanstalt 5, 143. 1926.

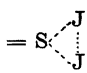
[4]) F. RASCHIG, Ber. Dtsch. chem. Ges. 48, 2088. 1915, ferner F. RASCHIG, Schwefel- und Stickstoffstudien, Verl. Chemie, Berlin, 1924, S. 201.

wicklung von elementarem Stickstoff unter Aufbrauch von Jod erfolgt. Die durch Sulfide (das gleiche gilt für Thiosulfate und Rhodanide) induzierte Reaktion zwischen Natriumazid und Jod gehorcht der Gleichung

$$2NaN_3 + J_2 = 2NaJ + 3N_2 .$$

In derselben erscheint das Sulfid nicht als Reaktionsteilnehmer und wir dürfen demnach von einer katalysierten Reaktion sprechen. Da auch noch Spuren von Sulfiden die für sich allein nicht erfolgende Umsetzung zwischen Natriumazid und Jod in Gang setzen und diese an der Stickstoffbildung deutlich erkennbar ist, so ist ein bequemer Nachweis von Sulfiden möglich. Es handelt sich hierbei also im Prinzip um den Nachweis eines Katalysators durch die katalysierte Reaktion. Definitionsgemäß erwarten wir von Katalysatoren sowohl eine Wirksamkeit in kleinsten Mengen als auch eine spezifische Wirksamkeit. Beides trifft bei der Katalyse der Jodazidreaktion durch Sulfide in hohem Maße zu. Wir können nicht nur außerordentlich kleine Mengen von Sulfiden erfassen, sondern die Wirkung ist auch streng spezifisch für Sulfidschwefel sowohl in anorganischer als auch in organischer Bindung, denn andersartig gebundener Schwefel (Sulfate, Sulfite und freier Schwefel) beschleunigt die Jodazidreaktion ebenso wenig wie etwa die den Sulfiden ähnlichen Selenide und Telluride.

Bei Katalysereaktionen wäre es naheliegend, eine „Überempfindlichkeit" zu erwarten, falls der Katalysator nicht verbraucht oder falls er nach Zwischenreaktionen (was ja bei den meisten Katalysen der Fall sein dürfte) rückgebildet wird. Bei der Katalyse der Jodazidreaktion durch Sulfide besteht keine derartige Überempfindlichkeit, was offenbar davon herrührt, daß in diesem Falle der Katalysator bei der Durchführung der Reaktion selbst verbraucht wird; Sulfide sind bekanntlich niemals jodbeständig, sie werden ja (wenn auch mitunter langsam) durch Jod oxydiert und diese Reaktion muß natürlich auch n e b e n der Jodacidreaktion einhergehen und führt zum Verschwinden des katalytisch wirksamen Sulfidschwefels. Worauf die Besonderheit der Wirkung des Sulfidschwefels beruht, läßt sich mit Sicherheit nicht angeben. Es ist möglich, daß eine intermediäre Anlagerung (Koordination) von Jodmolekülen an sulfidisch gebundenen Schwefel etwa gemäß



das Jod in einen reaktionsfähigeren Zustand überführt (Deformation des Jodmoleküls) und dadurch gegenüber Natriumazid wirksamer macht. Von erheblichem analytischen Werte ist der Umstand, daß sowohl lösliche als auch unlösliche Sulfide die erwähnte Katalysenwirkung ausüben, wovon sich zweckmäßig Gebrauch machen läßt.

Nachweis löslicher Sulfide.

Ausführung. Auf einem Uhrglas wird zu einem Tropfen der flüssigen Probe 1 Tropfen einer Jodazidlösung hinzugefügt; eine sofort einsetzende Gasentwicklung in Form aufsteigender Gasperlen zeigt die Anwesenheit von Sulfiden an.

Der Nachweis ist lediglich bei Abwesenheit von Thiosulfaten und Rhodaniden eindeutig, da diese Verbindungen gleichfalls die Jodazidreaktion katalysieren.

Erfassungsgrenze: 0,3 γ Natriumsulfid.
Grenzkonzentration: 1; 166000.
Reagenzien: Natriumazidjodlösung.
In 100 cm^3 0,1n-Jodlösung werden 3 g Natriumazid gelöst. Die Lösung ist haltbar.

Verwendet man als Reagens eine Lösung von je 1 g Natriumacid und Kaliumjodid und einem Kriställchen Jod in 3 cm^3 Wasser, so lassen sich noch 0,02 γ Natriumsulfid in einem Tropfen der Probelösung erkennen. (Grenzkonzentration: 1:2500000)[1]).

Nachweis fester Sulfide.

Feste Metallsulfide jeder Art, sowohl natürlich vorkommende als auch künstlich hergestellte, auch sog. Sulfosalze (z. B. $2HgS \cdot HgCl_2$ oder ähnliche Metallverbindungen) reagieren prompt mit einer Natriumazidjodlösung unter Stickstoffentwicklung und können dadurch neben Sulfaten, freiem Schwefel usw. erkannt werden.

Der Nachweis kann deshalb auch im systematischen Analysengang dazu benützt werden, um im sog. „unlöslichen Rückstand“ das Vorliegen von Sulfiden festzustellen oder um in dem nach Behandlung der basischen Sulfide mit starker Salpetersäure hinterbleibenden Rückstand (enthaltend

---

[1]) Nach Versuchen von Herrn R. SCHACHERL. Es ist wahrscheinlich, daß sämtliche in diesem Buche angeführten Nachweise mit Jodazidlösungen eine Empfindlichkeitserhöhung erfahren dürften, wenn konzentriertere Reagenslösungen zur Anwendung gelangen.

Bleisulfat, Quecksilbersulfid oder $2HgS \cdot HgNO_3$ sowie Schwefel) das Vorliegen von Quecksilber zu erkennen. Bei Anwendung der Azidreaktion zum Nachweis von Quecksilbersulfid kann die sonst erforderliche Lösung in Königswasser oder wasserstoffperoxydhaltiger Salzsäure[1]) und die nachfolgende Zinnchlorürreaktion umgangen werden, womit eine wesentliche Material- und Zeitersparnis verbunden ist.

Außerordentlich kleine Mengen fester Sulfide, z. B. in Stäubchen eines Pulvers, lassen sich noch in einfacher Weise erkennen, wenn man in eine Kapillare oder in ein EMICHsches Spitzröhrchen einen Tropfen einer Natriumazidjodlösung einbringt und nun mit der Spitze eines Platindrahtes in den hängenden Tropfen ein Stäubchen oder ein Mikrotröpfchen der zu untersuchenden Substanz einführt (vgl. Fig. XII). Bei Anwesenheit von Sulfid steigen in der Kapillare Gasblasen auf, die mit freiem Auge oder mit einer Lupe deutlich erkennbar sind.

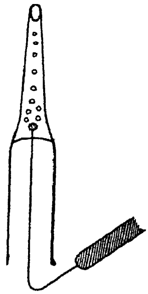


Fig. XII.

Über die schnelle Erkennung von sulfidischen Gesteinen (vgl. S. 52)[2]).

4. Nachweis von Alkalihydrosulfiden neben Alkalisulfiden. Sowohl Sulfide als auch Hydrosulfide werden von Jod oxydiert

$$Na_2S + J_2 = 2NaJ + S \qquad (1)$$

$$NaHS + J_2 = 2NaJ + S + HJ. \qquad (2)$$

Die urpsrünglich infolge Hydrolyse alkalisch reagierende Lösung der Alkalisulfide wird demnach nach Oxydation durch Jod neutral, wenn normale Sulfide, und sauer, wenn Hydrosulfide vorgelegen waren; es lassen sich daher Hydrosulfide neben Sulfiden nach erfolgter Oxydation mit Jod an der sauren Reaktion erkennen.

Ausführung. 1 Tropfen der Probelösung wird in der Vertiefung einer Tüpfelplatte solange tropfenweise mit einer 0,1n-Jodlösung versetzt, bis die Jodfarbe vorherrscht. Hierauf wird 1 Tropfen Schwefelkohlenstoff zugesetzt und mit einem Glasstäbchen verrührt. Der Schwefelkohlenstoff löst sowohl den bei der Umsetzung gebildeten Schwefel als auch das überschüssige Jod und es kann dann durch Eintauchen eines Lakmuspapierstreifens eine saure Reaktion der wäßrigen Lösung deutlich erkannt werden.

Reagenzien: 1. 0,1n-Jodlösung.
2. Lakmuspapier.

[1]) J. A. KOMAROWSKY, Z. anal. Ch. 72, 293. 1927.
[2]) F. FEIGL und H. LEITMEIER, Tschermak. Mitt. 40, 20. 1929.

5. Nachweis von freiem Alkali neben Alkalisulfiden mit Thalliumnitrat.

Um freies Alkali neben Alkalisulfiden, die infolge Hydrolyse ebenfalls alkalisch reagieren, nachzuweisen, kann von dem Umstand Gebrauch gemacht werden, daß Thallosulfid unlöslich, Thallohydroxyd hingegen löslich und eine nahezu ebenso starke Base wie Kalilauge ist. Es kann daher freies Alkali nach Zusatz von neutralem Thalliumnitrat zur Probelösung an einer alkalischen Reaktion der Lösung erkannt werden.

Ausführung. 1 Tropfen der Probelösung wird in die Vertiefung einer Tüpfelplatte gebracht, 1—2 Tropfen einer gesättigten Thalliumnitratlösung zugesetzt und verrührt. In die Suspension von Thallosulfid wird ein Streifchen Lakmuspapier eingetaucht, wonach bei Vorliegen von freiem Alkali Blaufärbung erfolgt.

Reagenzien: 1. Thalliumnitratlösung (gesättigt).
2. Lakmuspapier.

Schweflige Säure.

1. Nachweis mit Nitroprussidnatrium[1]).

a) Nachweis in Lösungen.

Sulfite und freie schweflige Säure geben mit Nitroprussidnatrium $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot H_2O$ auch in konzentrierten Lösungen nur eine schwach rötliche Färbung. Eine wesentliche Verstärkung der roten Farbe wird durch Zusatz einer gesättigten Zinksulfat- oder -nitratlösung und einiger Tropfen einer Kaliumferrocyanidlösung erreicht; es bildet sich dann ein roter Niederschlag. Der Chemismus dieses Nachweises ist nicht bekannt. Auf Zusatz von Säure verschwindet die rote Farbe. Sulfate und Thiosulfate stören nicht, Sulfide reagieren in alkalischer Lösung unter Violettfärbung. Etwas empfindlicher läßt sich die Reaktion gestalten, wenn man die Reihenfolge der Zusätze wie folgt abändert.

Ausführung. Zu einem Tropfen einer kaltgesättigten Zinksulfat- (bzw. Zinknitrat-)Lösung wird 1 Tropfen n-Kaliumferrocyanidlösung und hierauf 1 Tropfen Natriumnitroprussidlösung zugesetzt. Der hierbei entstehende Niederschlag von Zinkferrocyanid $Zn_2[Fe(CN)_6]$ ist weiß. Nach Zusatz eines Tropfens der neutralen Probelösung wird der Niederschlag bei Anwesenheit von SO_3'' rot gefärbt.

[1]) C. Bödecker, Lieb. Ann. 117, 193. 1861.

Erfassungsgrenze: 3,2 γ Natriumsulfit.
Grenzkonzentration: 1:16000.
Reagenzien: 1. 1 proz. Natriumnitroprussidlösung.
2. n-Kaliumferrocyanid.
3. Kaltgesättigte Zinksulfat- oder -nitratlösung.

b) Nachweis nach Entwicklung von Schwefeldioxyd[1]).

Wird das lachsfarbene Zinknitroprussiat $Zn[Fe(CN)_5NO]$ im feuchten Zustande mit Schwefeldioxyd in Berührung gebracht, dann färbt es sich dunkelrot. Die Zusammensetzung der so entstehenden Verbindung, die sowohl von Alkalien als auch von Mineralsäuren zersetzt wird, ist bisher noch nicht bekannt, möglicherweise handelt es sich um eine lockere Additionsverbindung zwischen SO_2 und $Zn[Fe(CN)_5NO]$; dem Zinksalz analog verhalten sich noch andere Metallsalze der Nitroprussidwasserstoffsäure.

Der Nachweis von Sulfiten läßt sich daher auch so ausführen, daß man durch Mineralsäuren Schwefeldioxyd freimacht und dieses mit $Zn[Fe(CN)_5NO]$ in Berührung bringt. Hierzu eignet sich der auf S. 121 beschriebene Apparat VIII.

Ausführung. Im Zersetzungsgefäß wird aus einem Körnchen der festen Probe oder aus einem Tropfen der Probelösung durch Zusatz eines Tropfens 2n-Salzsäure oder Schwefelsäure Schwefeldioxyd entbunden und das Verschlußstück, dessen Glasknopf mit einer dünnen Schicht des Reagens bedeckt ist, unmittelbar nach dem Säurezusatz aufgesetzt. Nach der Einwirkung von SO_2 wird das Verschlußstück kurze Zeit über Ammoniak gehalten; eine mehr oder minder intensive Rotfärbung der Reagenspaste zeigt schweflige Säure an.

Erfassungsgrenze: 3.5 γ Schwefeldioxyd.
Grenzkonzentration: 1: 14000.
Reagenzien: Zinknitroprussiatpaste wird durch Fällen von Nitroprussidnatrium mit einem Überschuß von Zinkchlorid, -sulfat oder -nitrat und mehrere Minuten langes Kochen der Suspension hergestellt. Der abfiltrierte, gewaschene Niederschlag wird in einem dunklen Pulverglas aufbewahrt.

Nachweis von Sulfit neben Sulfid und Thiosulfat.

Neben Sulfid und Thiosulfat kann Sulfit nach der oben beschriebenen Methode nicht unmittelbar nachgewiesen werden. Der aus Sulfiden durch

[1]) Nach Versuchen von Herrn P. KRUMHOLZ.

Säuren freigemachte Schwefelwasserstoff würde (abgesehen von seiner Eigenreaktion mit alkalischem Nitroprussiat) etwa gleichzeitig aus Sulfiten freigemachtes Schwefeldioxyd nach

$$2\,H_2S + SO_2 = 2\,H_2O + 3\,S$$

unter Ausscheidung von Schwefel zerstören und daher den Nachweis mittels Zinknitroprussiat verhindern.

Thiosulfate werden bekanntlich beim Ansäuern mit Mineralsäuren nach

$$S_2O_3'' + 2\,H^{\cdot} = SO_2 + S + H_2O$$

unter Bildung von Schwefeldioxyd zersetzt und verhalten sich daher bei der oben beschriebenen Reaktion wie Sulfite.

Um deshalb Sulfite neben Sulfiden und Thiosulfaten eindeutig nachzuweisen, muß eine Störung durch die beiden letztgenannten Schwefelverbindungen verhindert werden. Dies kann durch Zusatz von Mercurichlorid bewirkt werden, welches sowohl mit Sulfiden als auch mit Thiosulfaten nach

$$S'' + Hg^{\cdot\cdot} = HgS$$

$$S_2O_3'' + Hg^{\cdot\cdot} + H_2O = HgS + SO_4'' + 2\,H^{\cdot}$$

unter Bildung von säurebeständigem Quecksilbersulfid reagiert.

Ausführung. In dem oben erwähnten Apparat wird 1 Tropfen der Lösung mit 2 Tropfen einer gesättigten Sublimatlösung versetzt, nach 1 Minute mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuert und im übrigen wie oben beschrieben verfahren.

Es können auf diese Weise 20 γ Na_2SO_3 neben 900 γ $Na_2S_2O_3$ und 1500 γ Na_2S entsprechend einem Verhältnis

$$Na_2SO_3 : Na_2S_2O_3 : Na_2S = 1:45:75$$

nachgewiesen werden.

2. Nachweis durch Entfärbung von Malachitgrün[1]).

Neutrale Sulfite entfärben verdünnte wäßrige Lösungen von Triphenylmethanfarbstoffen (z. B. Fuchsin oder Malachitgrün) augenblicklich; Zusatz von Aldehyden (z. B. wäßrige Lösung von Acetaldehyd) zu solcherart entfärbten Lösungen ruft wieder eine Färbung hervor. Bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Parafuchsin $(H_2NC_6H_5)_2C:C_6H_4NH_2Cl$

[1]) E. Votoček, Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 414. 1907.

entsteht die N-Sulfinsäure der p-Fuchsinleukosulfonsäure[1])

$$(H_2NC_6H_5)_2\underset{\displaystyle SO_3H}{\underset{|}{C}} \cdot C_6H_4N\begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown SO_2H \end{matrix} ;$$

möglicherweise handelt es sich bei der Einwirkung neutraler Sulfite um die Bildung von Alkalisalzen der genannten Säure.

Bei der Einwirkung saurer Sulfite und freier schwefliger Säure auf Triphenylmethanfarbstofflösungen ist die Entfärbung unvollständig, weshalb in solchen Fällen vorherige Neutralisation mit Natriumbicarbonat erforderlich ist; andererseits beeinträchtigt freies Alkali die Entfärbungsreaktion und muß demnach vorher durch Kohlensäure entfernt werden.

Thiosulfate, Polythionate sowie Sulfhydrate sind auf Lösungen von Triphenylmethanfarbstoffen ohne Einwirkung, hingegen verhalten sich Monosulfide und Polysulfide wie Sulfite.

Ausführung. In die Vertiefung einer Tüpfelplatte wird 1 Tropfen der Farbstofflösung gebracht und 1 Tropfen der neutralen Probelösung zugesetzt; bei Anwesenheit von Sulfit tritt Entfärbung ein.

Erfassungsgrenze: 1 γ Schwefeldioxyd.
Grenzkonzentration: 1:50000.
Reagenzien: Malachitgrün-Lösung.
10 mg Malachitgrün in 400 cm³ Wasser.

Es sei bemerkt, daß Neutralsalze (z. B. Zink-, Blei-, Cadmiumsalze) die Empfindlichkeit des Sulfitnachweises wesentlich herabsetzen; aus diesem Grunde ist es auch nicht möglich[2]), die Beeinträchtigung des Nachweises durch Sulfide (und Hydroxyde) etwa durch Zusatz von $ZnSO_4$ zu beheben.

3. Nachweis kleiner Sulfitmengen in Thiosulfatlösungen[3]).

Während Alkalithiosulfate ohne Wirkung sind, reagieren neutrale Sulfite mit Aldehyden unter Bildung löslicher neutraler Aldehydbisulfitverbindungen und Freisetzung eines Äquivalentes Alkali gemäß

$$RCHO + Na_2SO_3 + H_2O = RCH\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown SO_3Na \end{matrix} + NaOH.$$

[1]) H. Wieland und G. Scheuing, Ber. Dtsch. chem. Ges. 54, 2527. 1921.
[2]) Nach Versuchen von Herrn H. J. Kapulitzas.
[3]) L. Rosenthaler, Mikrochemie 8, 27. 1927.

Es lassen sich daher an dem Auftreten einer alkalischen Reaktion nach erfolgtem Aldehydzusatz Sulfite neben Thiosulfaten erkennen.

Ausführung. | Zu 1—2 Tropfen der neutralen (gegebenenfalls vorher genau neutralisierten) Thiosulfatlösung wird 1 Tropfen einer neutralen 1proz. Formaldehydlösung zugesetzt und mittels Phenolphthalein festgestellt, ob Alkalilauge entstanden ist.

Auf diese Weise ist es noch möglich, 0,1 mg Sulfit in 0,05 cm^3 0,1n-$Na_2S_2O_3$ und weniger nachzuweisen.

Weitaus kleinere Mengen Sulfit lassen sich neben beliebigen Mengen Thiosulfat bei Abwesenheit von freiem Alkali nachweisen, wenn man von dem Umstand Gebrauch macht[1]), daß bei der Oxydation eines Sulfit-Thiosulfat-Gemenges mit Jod gemäß

$$SO_3'' + J_2 + H_2O = SO_4'' + 2\,J' + 2\,H^{\cdot}$$
$$2\,S_2O_3'' + J_2 = S_4O_6'' + 2\,J'$$

Wasserstoffionen entstehen, die an der Rötung von Lackmuspapier erkennbar sind und dadurch einen Sulfitgehalt anzeigen.

Ausführung. | Auf einer Tüpfelplatte wird 1 Tropfen der Probelösung unter Umrühren solange mit Jodlösung versetzt, bis die Jodfarbe bestehen bleibt. In die braune Lösung wird ein Streifchen Lackmuspapier eingetaucht und unmittelbar danach durch Einlegen in eine Thiosulfatlösung vom adsorbierten Jod befreit. Bei Anwesenheit von Sulfit ist das untere Ende des Lackmuspapieres gerötet.

Erfassungsgrenze: 5 γ Natriumsulfit } neben der 1000fachen Menge
Grenzkonzentration: 1:10000 } Natriumthiosulfat.

Reagenzien: 1. 0,1n-Jodlösung.
2. Lakmuspapier.
3. 0,1n-Natriumthiosulfatlösung.

4. Nachweis von Hydrosulfiten neben Sulfiten[2]).

Bekanntlich reagieren Alkalisulfite als Salze der schwachen schwefligen Säure in wäßriger Lösung infolge Hydrolyse alkalisch; Hydrosulfite (Bisulfite) besitzen neutrale Reaktion. Um Bisulfit neben Sulfit mittels einer Tropfenreaktion zu erkennen, kann man die Umsetzung der genannten Verbindungen mit Bariumchlorid oder Wasserstoffperoxyd verwerten. Dieselbe erfolgt gemäß

---

[1]) Nach Versuchen mit Herrn H. J. Kapulitzas.

[2]) A. Villiers, Bl. Soc. chim. France 47, 546. 1887; Chem. Ztrblt. 1887, 57.

$$K_2SO_3 + BaCl_2 = BaSO_3 + 2KCl$$
$$2KHSO_3 + BaCl_2 = BaSO_3 + 2KCl + H_2O + SO_2$$

bzw.

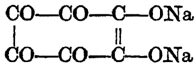
$$K_2SO_3 + H_2O_2 = K_2SO_4 + H_2O$$
$$KHSO_3 + H_2O_2 = KHSO_4 + H_2SO_4.$$

Demgemäß bleibt beim Verrühren eines Tropfens der Probelösung mit Bariumchlorid oder neutralem Wasserstoffperoxyd die Lösung neutral, wenn reine Sulfite vorliegen, hingegen zeigt sie gegen Lakmus oder andere Indicatoren eine saure Reaktion, wenn gleichzeitig Bisulfite zugegen waren.

Schwefelsäure.

1. Nachweis mit Bariumrhodizonat[1]).

Bariumsalze liefern mit Rhodizonsäure bzw. mit Natriumrhodizonat



eine rotbraune Fällung, welche auf Papier erzeugt, auch gegen verdünnte Salzsäure beständig ist, während Sulfate und Schwefelsäure sofortige Entfärbung unter Bildung von unlöslichem Bariumsulfat bewirken. Dieser Umstand kann zu einem empfindlichen und eindeutigen Sulfatnachweis benützt werden.

Ausführung. Auf Filtrierpapier werden nacheinander je 1 Tropfen Bariumchlorid und frisch bereitete Rhodizonatlösung aufgebracht und der rote Fleck mit der sauren oder alkalischen Probelösung angetüpfelt. Bei Anwesenheit von Sulfaten verschwindet die rote Färbung des Bariumrhodizonates.

2. Nachweis von Schwefelsäure in unlöslichen Sulfaten.

a) Nach Reduktion zu Sulfid mittels der Jodazidreaktion[2]).

Unlösliche Sulfate z. B. Erdalkalisulfate oder Bleisulfat können durch Reduktion in die betreffenden Sulfide übergeführt und diese durch die S. 282 beschriebene, sehr empfindliche Jodazidreaktion erkannt werden. Der Nachweis ist eindeutig, sofern nicht gleichzeitig unlösliche Sulfide oder freier Schwefel zugegen waren.

[1]) G. Gutzeit, Helv. chim. Act. 12, 736. 1929, Chem. Ztrblt. 1929 II 3166.

[2]) Nach Versuchen mit Frl. L. Weidenfeld. (Dissertation, Wien 1930.)

Ausführung. Ein etwa stecknadelkopfgroßes Körnchen der zu untersuchenden Substanz wird mit einigen Splitterchen Holzkohle und der vierfachen Menge Natriumkaliumcarbonat in einer kleinen Reibschale innig gemischt, ein Teil des Gemenges auf einer WEDEKINDschen Magnesiarinne vor dem Lötrohr unter Verwendung einer Alkoholflamme geschmolzen und dadurch das Sulfat in Sulfid übergeführt. Die noch warme Schmelze wird in ein Spitzröhrchen gebracht, 1 Tropfen Wasser hinzugegeben, mit einer Glaskapillare verrührt und dann 1—2 Tropfen einer Jodazidlösung zugefügt. Waren durch die reduzierende Schmelze Sulfide entstanden, so wird die Jodazidlösung unter Stickstoffbildung zersetzt, was an dem Aufsteigen von Bläschen in der Flüssigkeit leicht wahrnehmbar ist.

Erfassungsgrenze: 36 γ Bariumsulfat[1]).

Reagenzien: 1. Natriumkaliumcarbonat.
2. Holzkohle.
3. Jodazidlösung (vgl. S. 284).

b) *Durch direkte Umsetzung zu basischem Quecksilbersulfat*[2]).

Unlösliche Sulfate der Erdalkalien, des Bleis und des Mercuroquecksilbers setzen sich bei gelinder Erwärmung mit einer Lösung von Mercurinitrat oder Acetat unter Bildung eines gelben Niederschlages von basischem Mercurisulfat um.

Ausführung. Eine kleine Menge (wenige mg) der zu prüfenden Substanz wird auf dem Uhrglas mit 1 Tropfen Reagenslösung versetzt und schwach erwärmt. Eine oberflächliche Gelbfärbung zeigt das Vorliegen von Sulfaten an.

Reagenzien: 10 g Mercuriacetat oder -nitrat und 1 cm^3 Salpetersäure (d = 1,39) in 100 cm^3 Wasser.

[1]) Die Erfassungsgrenze wurde folgendermaßen bestimmt: Ein Tropfen einer Na_2SO_4-Lösung von bekanntem Gehalt wurde auf einen Streifen Filtrierpapier gebracht, mit $BaCl_2$ angetüpfelt und getrocknet. Hierauf wurde etwas Na_2CO_3 aufgebracht, der Filterstreifen eingerollt, auf einer Magnesiarinne verascht und mit der Schmelze so verfahren, wie oben angegeben.

[2]) G. DENIGÈS, Bl. Soc. chim. France 23, 36. 1918; Chem. Ztrblt. 1918 I 771.

Thioschwefelsäure.

1. Nachweis mit Natriumazid und Jod[1]).

Wie bereits S. 50 ausgeführt, kann die für sich allein nur unmeßbar langsam verlaufende Reaktion

$$2NaN_3 + J_2 = 2NaJ + 3N_2$$

von löslichen und unlöslichen Sulfiden sowie von Thiosulfaten und Rhodaniden derartig katalysiert werden, daß durch die Bildung von elementarem Stickstoff noch außerordentlich kleine Mengen der schwefelhaltigen Verbindungen nachweisbar werden. Der Nachweis von Thiosulfat mittels der Jodazidreaktion ist daher nur bei Abwesenheit von Sulfiden und Rhodaniden eindeutig[2]).

Ausführung. Durch Vereinigung je eines Tropfens der Probelösung und eines Tropfens einer Natriumazidjodlösung auf einem Uhrglas lassen sich durch eine deutliche Bläschenbildung 0,15 γ Natriumthiosulfat (Grenzkonzentration 1:330000) erkennen.

In einem Mikrotröpfchen (0,025 cm³) einer 0,00001 n-Natriumthiosulfatlösung läßt sich das Thiosulfat folgendermaßen nachweisen[3]): Das Tröpfchen wird mit der Öse eines Platindrahtes aufgenommen und abgedunstet, indem man den Platindraht neben der Öse in einer Brennerflamme zum Glühen erhitzt. Wird hierauf die Platinöse in den hängenden Tropfen einer Jodazidlösung gebracht, die sich in

[1]) F. Feigl, Z. anal. Ch. 76, 376. 1928.

[2]) Es sei an dieser Stelle bemerkt, daß nach Versuchen von Frl. L. Hamburg und L. Weidenfeld Sulfidlösungen (sowohl durch Vereinigung von NaOH und H_2S frisch hergestellt, als auch durch Auflösung von festen Präparaten bereitet) stets einen, wenn auch nur sehr geringfügigen, Thiosulfatgehalt aufweisen, der sich folgendermaßen erkennen läßt: 1 Tropfen der Lösung wird auf eine Tüpfelplatte gebracht und mit einigen Kriställchen $Cd(NO_3)_2$ verrührt. In die so gebildete Suspension von CdS wird ein Streifchen Filtrierpapier (0,5 × 4 cm) eingetaucht. Es erfolgt kapillares Aufsteigen der klaren Flüssigkeit unter Abscheidung von CdS am unteren Rande des Filterstreifens. Nach 1—2 Minuten wird der Filterstreifen aus der Flüssigkeit gezogen, oberhalb des CdS-Saumes abgeschnitten und auf ein Uhrglas gelegt. Bringt man nun auf den feuchten Teil des Papieres 1 Tropfen einer Jodazidlösung, so erfolgt eine deutliche Entwicklung von Stickstoffbläschen, die beim Wegziehen des Papiers zum Teil am Uhrglas haften bleiben.

Ein von R. M. Fanstone (Brit. J. Phot. 76, 714. 1929; Chem. Ztrblt. 1930 I 1011) beschriebenenes Verfahren zum Nachweis von Thiosulfat neben Sulfid mit Hilfe der Jodazidreaktion ist nach unseren Erfahrungen wegen zu geringer Empfindlichkeit und Eindeutigkeit nicht zuverlässig.

[3]) Nach Versuchen von Herrn R. Nováček.

einem vertikal gehaltenen Spitzröhrchen befindet, so steigen kleine Gasbläschen auf und sammeln sich im kapillaren Ende des Spitzröhrchens (vgl. S. 285). Die so erhaltene Erfassungsgrenze beträgt 0,025 γ Natriumthiosulfat.

Reagenzien: Natriumazidjodlösung.

Lösung von 1 g Natriumazid in 100 cm^3 0,1n-Jodlösung.

Nachweis von Thiosulfat neben Sulfid.

Neben kleineren Mengen Sulfid (vgl. Anm. 2, S. 293) läßt sich Thiosulfat erkennen, wenn man von der Umsetzung zwischen Sulfid und Thiosulfat mit Quecksilberchlorid Gebrauch macht[1]). Dieselbe verläuft gemäß:

$$S'' + Hg^{\cdot\cdot} = HgS$$
$$S_2O_3'' + Hg^{\cdot\cdot} + H_2O = HgS + SO_4'' + 2H^{\cdot}.$$

Es entsteht demnach bei Anwesenheit von Thiosulfat freie Schwefelsäure, welche durch die Rötung von Lackmuspapier nachgewiesen werden kann. Da $HgCl_2$ infolge Hydrolyse selbst sauer reagiert, so ist vor dem Nachweis der durch obige Umsetzung gebildeten Wasserstoffionen zunächst die Hydrolyse aufzuheben, was durch Zusatz von Kaliumchlorid unter Bildung der Komplexverbindung $K_2[HgCl_4]$ bewerkstelligt werden kann.

Ausführung. Auf einer Tüpfelplatte wird 1 Tropfen der Probelösung mit einem Tropfen einer 2proz. Quecksilberchloridlösung verrührt, wobei sich, sofern $HgCl_2$ im Überschuß ist, weißes Quecksilbersulfosalz ($2HgS \cdot HgCl_2$) bildet. Hierauf wird eine Messerspitze Kaliumchlorid zugesetzt, verrührt und ein Streifen Lakmuspapier ($0{,}3 \times 2$ cm) eingetaucht. Bei Anwesenheit von Thiosulfat wird das Papier an der Eintauchstelle rot gefärbt.

Erfassungsgrenze: 8 γ Natriumthiosulfat } neben der 50fachen Menge
Grenzkonzentration: 1:6200 } Natriumsulfid.

Reagenzien: 1. 2proz. Sublimatlösung.
2. Kaliumchlorid (fest).
3. Lakmuspapier.

Perschwefelsäure.

1. Nachweis mit Benzidin[2]).

Neutrale oder schwach essigsaure Lösungen von Alkalipersulfaten geben auf Zusatz von Benzidinacetat eine Blaufärbung, die von einem

[1]) Nach Versuchen von Herrn H. J. Kapulitzas.
[2]) Nach Versuchen von Frl. L. Weidenfeld.

Oxydationsprodukt des Benzidins herrührt (vgl. S. 211). Alkaliperoxyde, Perborate und Wasserstoffsuperoxyd reagieren unter diesen Bedingungen mit Benzidin nicht und es können demnach Persulfate auch bei Gegenwart der genannten Perverbindungen erkannt werden.

Chromate, Permanganate, Ferricyanide und Hypohalogenite dürfen nicht zugegen sein, da sie gleichfalls mit Benzidin unter Bildung von Benzidinblau reagieren. Chlorate, Bromate, Jodate und Perchlorate reagieren unter den Versuchsbedingungen nicht, bei ihrer Gegenwart wird aber die Empfindlichkeit der Persulfat-Benzidin-Reaktion herabgesetzt.

Ausführung. Auf einer Tüpfelplatte wird zu je einem Tropfen der neutralen oder schwach essigsauren Probelösung 1 Tropfen Benzidinacetat hinzugefügt; bei Anwesenheit von Persulfat entsteht je nach dessen Menge sofort oder nach 1—2 Minuten eine mehr oder weniger intensive Blaufärbung.

Erfassungsgrenze: 0,25 γ Kaliumpersulfat
Grenzkonzentration: 1:200000 } in neutraler Lösung.

Erfassungsgrenze: 1 γ Kaliumpersulfat
Grenzkonzentration: 1:50000 } in essigsaurer Lösung.

Neben 3 mg Kaliumbromat oder Kaliumjodat lassen sich im Tropfen noch 2,5 γ bzw. 0,5 γ Kaliumpersulfat nachweisen.

Reagenzien: 2proz. Lösung von Benzidin in verdünnter Essigsäure.

Schwefel.

1. Nachweis durch Überführung in Rhodanid[1]).

Elementarer Schwefel wird durch Kochen mit Alkalilauge in Sulfid, Polysulfid und Thiosulfat übergeführt; beim Eindampfen der beiden letztgenannten Schwefelverbindungen mit Cyankaliumlösung entsteht Rhodanid, welches mittels Ferrichlorid leicht nachweisbar ist. Die diesem Schwefelnachweis zugrundeliegenden Umsetzungen sind:

$$4S + 6NaOH = 2Na_2S + Na_2S_2O_3 + 3H_2O$$
$$S + Na_2S = Na_2S_2$$
$$Na_2S_2 + KCN = KCNS + Na_2S$$
$$Na_2S_2O_3 + KCN = KCNS + Na_2SO_3$$
$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3CNS' = Fe(CNS)_3 .$$

Durch Überführung in Rhodanid kann sowohl elementarer als gebundener Schwefel in Sulfiden, Hornsubstanz, Eidotter usw. nachgewiesen werden.

[1]) E. Grünsteidl, Z. anal. Ch. 77, 283. 1929.

Ausführung. Einige mg der Probe werden in einen Mikroporzellantiegel gebracht und einige Tropfen Natronlauge zugesetzt. Über einem kleinen Flämmchen wird vorsichtig eingedampft und diese Operation nach Zusatz einiger Tropfen einer verdünnten Kaliumcyanidlösung wiederholt. Der Trockenrückstand wird mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und eine stark verdünnte Ferrichloridlösung zugesetzt; bei Anwesenheit von Schwefel tritt eine deutliche Rotfärbung auf.

Erfassungsgrenze: 5 γ Schwefel.

Reagenzien: 1. Verdünnte Natronlauge.
2. 0,1proz. Kaliumcyanidlösung.
3. Verdünnte Schwefelsäure.
4. Verdünnte Ferrichloridlösung.

2. Nachweis von elementarem Schwefel neben Sulfiden oder anderen festen Produkten[1]).

Handelt es sich darum, in einem Gemenge mit anderen festen Substanzen elementaren Schwefel nachzuweisen, so empfiehlt es sich, den Schwefel durch Extraktion mittels Schwefelkohlenstoff herauszulösen, sodann nach Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs den hinterbliebenen Schwefel in Natriumthiosulfat überzuführen und dieses mittels der Jodazidreaktion (vgl. S. 293) nachzuweisen.

Der zur Verwendung gelangende Schwefelkohlenstoff muß **absolut** schwefelfrei sein. Da auch Schwefelkohlenstoff „pro analysi" sehr häufig Schwefel enthält, so ist vor Anstellung eines Schwefelnachweises eine Reinigung des hierzu verwendeten Schwefelkohlenstoffes durch wiederholtes Ausschütteln mit Quecksilber und nachfolgende Destillation erforderlich. Über die Durchführung des Nachweises von in Schwefelkohlenstoff gelöstem Schwefel vgl. S. 350.

3. Nachweis von Polysulfiden mit komplexen Kobaltsalzen[2]).

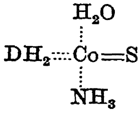
Auf Zusatz einer wäßrigen Lösung von Kobaltdimethylglyoximanilin (oder -β- bzw. -o-Toluidin) zu einer polysulfidhaltigen Lösung entsteht in der Wärme eine rotviolette Färbung, die bei Gegenwart eines Überschusses an Polysulfid in Blau übergeht.

Sowohl die Zusammensetzung des Reagens als die der entstehenden farbigen Verbindung ist nicht sichergestellt. Es ist jedoch wahrschein-

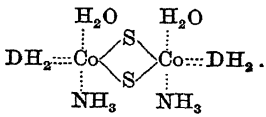
---

[1]) Nach Versuchen mit Frl. L. Weidenfeld. (Dissertation Wien, 1930.)
[2]) J. Beato und D. Brugger. Vgl. Chem. Ztrblt. 1930 I 1658.

lich, daß bei dem Polysulfidnachweis eine ähnliche Verbindung entsteht, wie bei einem Kobaltnachweis[1]), der darauf beruht, daß beim Versetzen einer ammoniakalischen dimethylglyoximhaltigen Kobaltlösung mit Alkalisulfiden eine intensive Blauviolettfärbung entsteht. Bei diesem Kobaltnachweis[2]) handelt es sich um die Bildung der Komplexverbindung



bzw.



Ausführung. Auf einem Uhrglas wird 1 Tropfen der Probelösung mit einem Tropfen der Reagenslösung versetzt und über einem Mikrobrenner schwach erwärmt. Bei Anwesenheit von Polysulfid entsteht je nach dessen Menge eine Violett- bis Blaufärbung.

Die Erfassungsgrenze konnte nicht bestimmt werden, da auch frisch bereitete Sulfidlösungen (offenbar durch einen geringen Polysulfidgehalt) reagieren.

Reagenzien: Wäßrige Lösung von Kobaltdimethylglyoximanilin.

Darstellung des Reagens.

3 g kristallisiertes $CoCl_2$ werden in der Wärme in 45 cm^3 Alkohol gelöst, 3 g Dimethylglyoxim hinzugesetzt und nach dessen Auflösung abgekühlt. Hierauf werden 5 g Anilin (bzw. 7 g o- oder p-Toluidin) zugesetzt und durch das Gemisch zur Oxydation des Kobalts Luft geblasen; es fallen dunkelgelbe Nadeln aus, die aus heißem Wasser umkristallisiert werden.

Schwefelkohlenstoff.

1. Nachweis mit Natriumazid und Jod[3]).

Wäßrige Lösungen von Natriumazid (NaN_3) und Jod (als KJ_3) sind aufeinander ohne Einwirkung und miteinander vermischt, ohne Änderung des Jodtiters dauernd haltbar. Durch Zusatz von Schwefelkohlenstoff zu einer Natriumazidjodlösung wird jedoch eine lebhafte Reaktion ausgelöst, die unter Stickstoffentwicklung und Jodverbrauch vor sich geht und der Umsatzgleichung

$$2NaN_3 + J_2 = 2NaJ + 3N_2 \qquad (3)$$

gehorcht. Der Schwefelkohlenstoff erscheint demnach nicht als Reaktionsteilnehmer in der Reaktionsgleichung der durch ihn bewirkten Umsetzung, sondern wirkt als typischer Katalysator. Äußerlich handelt

[1]) F. Kraut, Z. angew. Ch. **19**, 1793. 1907.

[2]) F. Feigl und L. v. Tustanowska, Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 762. 1924.

[3]) F. Feigl und E. Chargaff, Z. anal. Ch. **74**, 376. 1928.

es sich demnach um eine ähnliche Katalyse, wie sie den auf S. 50 besprochenen Nachweisen von Sulfiden, Thiosulfaten und Rhodaniden zugrundeliegt und die in der Auslösung der für sich unmeßbar langsam verlaufenden Jodazidreaktion besteht.

Die katalytische Wirksamkeit des Schwefelkohlenstoffes auf die Jodacidreaktion ist aber ganz anderer Art als die der Sulfide, Thiosulfate und Rhodanide; während es sich bei diesen vermutlich um eine Erhöhung der Reaktionsfähigkeit des Jods durch Koordination (und dadurch Deformation) der Jodmoleküle an Schwefelatome handelt, beruht die katalytische Wirkung des Schwefelkohlenstoffes auf einer typischen Zwischenreaktionskatalyse. Zunächst bildet sich gemäß Gleichung 1 aus Natriumazid und Schwefelkohlenstoff das Natriumsalz der Acidodithiokohlensäure

$$SC\begin{matrix} \diagup SNa \\ \diagdown N_3 \end{matrix} .$$

Diese Umsetzung verläuft zwar nur sehr unvollständig, doch kann die Acidodithiokohlensäure durch die Bildung typischer Schwermetallsalze (Wismut- oder Kupfersalz) erkannt werden[1]. Das nach Reaktionsgleichung 1 bestehende Gleichgewicht wird nun bei Gegenwart von Jod ständig gestört, indem das gebildete Dithiocarbonat durch Jod oxydiert wird (gemäß Reaktionsgleichung 2), wodurch die Neubildung des Acidodithiocarbonates und dessen Oxydation solange erfolgt, bis alles Natriumazid verbraucht ist. Durch die Zusammenfassung der Reaktionsgleichungen 1 und 2 erhalten wir dann die im Folgenden angeführte Bruttogleichung 3, in welcher der katalytische wirksame Schwefelkohlenstoff als Reaktionsteilnehmer nicht mehr auftritt.

$$2NaN_3 + 2CS_2 \rightleftharpoons 2CS(SNa)N_3 \qquad (1)$$

$$2CS(SNa)N_3 + J_2 = 2CS_2 + 2NaJ + 3N_2 \qquad (2)$$

$$2NaN_3 + J_2 = 2NaJ + 3N_2 \qquad (3)$$

Schwefelkohlenstoff kann daher durch die bei der Katalyse der Natriumazidjodreaktion auftretende Stickstoffentwicklung bzw. an dem damit verbundenen Jodverbrauch erkannt werden.

Ausführung. Der Nachweis von Schwefelkohlenstoff in organischen Lösungsmitteln, z. B. in Alkohol, kann so geführt werden, daß man

[1] Das Natriumsalz der Acidodithiokohlensäure wurde erstmalig von F. Sommer (Ber. Dtsch. chem. Ges. 48, 1833. 1915) durch Erwärmung einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Natriumazid und Schwefelkohlenstoff auf 40° hergestellt.

1 Tropfen der Probelösung auf einem Uhrglas mit einem Tropfen einer Natriumazidjodlösung vereinigt und auf die Entstehung von Stickstoffbläschen achtet. Liegt Schwefelkohlenstoff neben Schwefelwasserstoff oder anderen Jod verbrauchenden Verbindungen vor, so ist zunächst zu dem Tropfen der auf Schwefelkohlenstoff zu prüfenden Lösung solange tropfenweise eine Jodjodkalilösung zuzusetzen, bis die Jodfarbe vorherrscht und dann erst die Jodazidlösung hinzuzufügen.

Die Prüfung auf Schwefelkohlenstoff mittels Natriumazid und Jod kann auch analog wie der Sulfidnachweis (vgl. S. 285) bewerkstelligt werden: man bringt mittels einer Platindrahtöse 1 Tropfen der nötigenfalls vorher mit Jod behandelten Probelösung mit dem an einer Kapillare hängenden Tropfen der Jodazidlösung in Berührung und achtet auf das Aufsteigen von Stickstoffbläschen in der Kapillare [1]).

Erfassungsgrenze: 0,14 γ Schwefelkohlenstoff.
Grenzkonzentration: 1:71000.
Reagenzien: Natriumazidjodlösung (vergl. S. 284).

2. Nachweis mit Formaldehyd und Plumbitlösung [2]).

Schwefelkohlenstoff setzt sich mit Alkalihydroxyden zu Trithiocarbonaten um:

$$3CS_2 + 6KOH = 2K_2CS_3 + K_2CO_3 + 3H_2O.$$

Das gemäß vorstehender Reaktionsgleichung entstehende Trithiocarbonat reagiert mit Schwermetallsalzen unter Bildung unlöslicher, meist farbiger Salze, welche, wie etwa das Bleisalz, leicht unter Sulfidbildung aufgespalten werden.

Beträchtliche Schwefelkohlenstoffmengen setzen sich bei Verwendung von konzentrierter Lauge mit einer Plumbitlösung schnell zu Bleisulfid um; bei geringen Schwefelkohlenstoffmengen geht aber die Bildung von Thiocarbonat auch bei Gegenwart von viel Alkali nur langsam vor sich. Die Thiocarbonat- und damit auch die Bleisulfidbildung kann nun in noch nicht aufgeklärter Weise durch Zusatz von Formaldehyd außerordentlich beschleunigt werden, was uns in den Stand setzt, kleine Mengen von Schwefelkohlenstoff an dem Auftreten von Bleisulfid zu erkennen.

[1]) Nach Versuchen von Herrn K. Lettmayr.
[2]) Nach unveröffentlichten Untersuchungen mit Herrn K. Weisselberg. (Dissertation, Wien 1930.)

Ausführung. 1 Tropfen der auf Schwefelkohlenstoff zu prüfenden Lösung wird auf die Tüpfelplatte gebracht, 2—3 Tropfen einer Formaldehydlösung und hernach 1 Tropfen einer stark alkalischen Plumbitlösung zugesetzt und verrührt. Je nach der Menge des vorhandenen Schwefelkohlenstoffs entsteht ein schwarzer Niederschlag bzw. eine Braun- bis Schwarzfärbung.

Erfassungsgrenze: 3,5 γ Schwefelkohlenstoff.

Grenzkonzentration: 1:14200.

Reagenzien: 1. Formalin (40proz.).
2. Alkalische Plumbitlösung.

3. Nachweis von Schwefelkohlenstoff neben Schwefelwasserstoff.

Bei Anwesenheit von Schwefelwasserstoff ist das vorstehend beschriebene Verfahren zum Nachweis von Schwefelkohlenstoff natürlich nicht ohne weiteres anwendbar, weil ja dann die für Schwefelkohlenstoff charakteristische Bildung von Bleisulfid nicht mehr eindeutig wäre. In diesem Falle empfiehlt es sich, durch Oxydation mittels Bromwasser

$$H_2S + 8Br + 4H_2O = H_2SO_4 + 8HBr$$

und darauffolgender Zerstörung des Oxydationsmittels durch Sulfit

$$Br_2 + SO_3'' + H_2O = SO_4'' + 2Br' + 2H^{\cdot}$$

den Schwefelwasserstoff restlos zu entfernen und dann den unter 2. beschriebenen Schwefelkohlenstoffnachweis durchzuführen.

Ein Überschuß an Sulfit beeinträchtigt den Nachweis nicht, da er durch das zum Nachweis erforderliche Formaldehyd in Aldehydbisulfit übergeführt wird:

$$CH_2O + Na_2SO_3 + H_2O = CH_2(OH)SO_3Na + NaOH.$$

Ausführung. 1 Tropfen der Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff enthaltenden Lösung wird auf der Tüpfelplatte tropfenweise mit starkem Bromwasser versetzt, bis eine Gelbfärbung bestehen bleibt. Der Bromüberschuß wird durch Zusatz eines Kriställchens Natriumsulfit entfernt, dann werden 2—3 Tropfen einer 40proz Formaldehydlösung und hernach 1 Tropfen einer stark alkalischen Plumbitlösung zugesetzt und verrührt. Bei Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff entsteht je nach dessen Menge ein schwarzer Niederschlag bzw. eine Braun- bis Schwarzfärbung.

Die nachstehende Erfassungsgrenze gilt unabhängig von der Menge des anwesenden Schwefelwasserstoffs.

Erfassungsgrenze: 10 γ Schwefelkohlenstoff.

Grenzkonzentration: 1:5000.

Reagenzien: Wie unter 2. angeführt, ferner Bromwasser und festes Natriumsulfit.

Salpetersäure.

1. Nachweis mit Ferrosulfat und Schwefelsäure[1]).

Wird die Lösung eines Nitrates mit einem Ferrosulfatkristall in Berührung gebracht und vorsichtig konzentrierte Schwefelsäure zugegeben, so umgibt sich der Eisenvitriolkristall mit einer braunen Zone, in der eine Anlagerungsverbindung von Stickoxyd an Ferrosulfat ($Fe(NO)SO_4$) vorliegt[2]). Die Stickoxydeisenverbindung entsteht aus dem Nitrat, Schwefelsäure und Ferrosulfat gemäß

$$2HNO_3 + 6FeSO_4 + 3H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 2NO$$
$$2FeSO_4 + 2NO = 2[FeSO_4(NO)].$$

Nitrite reagieren wie Nitrate, Jodide und Bromide stören infolge Jod- bzw. Bromabscheidung. Größere Mengen von Chloriden setzen die Empfindlichkeit herab. Im übrigen stören auch Cyan-, Ferrocyan-, Rhodan-, Chromat-, Sulfit-, Thiosulfat- und Jodationen, indem sie mit Ferrosulfat und konzentrierter Schwefelsäure unter Erscheinungen reagieren, welche die Erkennung des charakteristischen $FeSO_4 \cdot NO$-Ringes erschweren.

Ausführung. In eine Vertiefung der Tüpfelplatte wird auf ein stecknadelkopfgroßes Eisenvitriolkriställchen 1 Tropfen der Probelösung gebracht und 1 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure seitlich dazufließen gelassen. Bei Anwesenheit von Nitraten entsteht rings um das Eisenvitriolkriställchen ein brauner Ring.

Erfassungsgrenze: 2,5 γ Salpetersäure.

Grenzkonzentration: 1:25000.

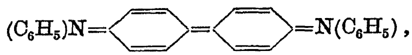
Reagenzien: 1. Ferrosulfat (fest).
2. Konzentrierte Schwefelsäure.

[1]) DESBASSINS DE RICHEMOND, Chem. Ztrblt. 1835, 782.

[2] Vgl. hierzu W. MANCHOT und FR. HUTTNER, Ber. 47, 1601. 1914.

2. Nachweis mit Diphenylamin[1]).

Salpetersäure vermag Diphenylamin $C_6H_5NHC_6H_5$ zu oxydieren, wobei intensiv blaue Reaktionsprodukte entstehen. Der blaue Farbstoff ist das chinoide Salz des N—N'-Diphenylbenzidins



das seinerseits aus der oxydativen Verknüpfung zweier Diphenylaminmoleküle in para-Stellung entsteht[2]).

Die Farbreaktion ist für Salpetersäure nicht spezifisch, da auch andere oxydierende Verbindungen, z. B. Nitrite, Chlorate, Bromate, Jodate, Chromate, Permanganate, Vanadate, Molybdate, Peroxyd sowie Ferrisalze, mit Diphenylamin blaue Verbindungen liefern.

Ausführung. Auf eine Tüpfelplatte wird etwa 0,5 cm³ der stark schwefelsauren Diphenylaminlösung gebracht und 1 Tropfen der Probelösung einfallen gelassen. In dem Maße, als die beiden Flüssigkeiten sich mischen, entsteht ein blauer Ring, dessen Farbintensität vom Nitratgehalt abhängt.

Erfassungsgrenze: 0,5 γ Salpetersäure.
Grenzkonzentration: 1:100000.
Reagenzien: Diphenylaminlösung.
Einige Kristalle Diphenylamin werden mit etwas einer konzentrierter Schwefelsäure übergossen, wenig Wasser zugesetzt und nach erfolgter Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure vermischt; in 10 cm³ Lösung soll etwa 1 mg Diphenylamin enthalten sein.

3. Nachweis mit Brucin[3]).

Ausführung. Einige Tropfen einer Lösung von wenigen mg Brucin ($C_{23}H_{26}N_2O_4$) in reiner konzentrierter Schwefelsäure werden auf Zusatz eines Tropfens einer Nitration enthaltenden Flüssigkeit sofort prächtig rot; die Farbe wandelt sich beim Stehen in Gelbrot um.

Chlorate sowie Nitrite geben ähnliche Farbreaktionen; über die Entfernung von Nitriten vgl. S. 303.

[1]) Literatur über diese Reaktion bei J. TILLMANNS und W. SUTTHOFF, Z. anal. Ch. 50, 473. 1911.

[2]) H. WIELAND, Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 3296. 1913; 52, 886. 1919.

[3]) Brucin ist ein äußerst giftiges Alkaloid der Strychnosarten von noch ungeklärter Konstitution. Die Brucinreaktion auf Salpetersäure wurde erstmalig von R. KERSTING (Lieb. Ann. 125, 254. 1863) beschrieben.

Erfassungsgrenze: 0,06 γ Salpetersäure.
Grenzkonzentration: 1:800000.
Reagenzien: Schwefelsaure 0,02proz. Brucinlösung (unmittelbar vor Gebrauch herstellen). Die gewöhnliche, reine konzentrierte Schwefelsäure des Handels gibt zumeist infolge eines geringen Gehaltes an Nitrat bzw. Nitrit mit Brucin schon an und für sich eine rosenrote Färbung. Verdünnt man eine solche Säure mit Wasser bis zum spezifischen Gewicht 1,4 und erhitzt sie in einer Platinschale andauernd zum Kochen, so kann man sie von Salpeter- bzw. salpetriger Säure vollständig befreien[1]).

4. Nachweis von Nitraten in Nitriten.

Die empfindlichen Farbreaktionen auf Nitrate mit Brucin oder Diphenylamin sind bei Gegenwart von Nitriten nicht anwendbar, weil diese in ähnlicher Weise wie Nitrate reagieren. Handelt es sich daher um den Nachweis von Nitrat in Nitriten, so ist völlige Zerstörung von Nitrit erforderlich, bevor die Nitratreaktion angestellt wird. Eine Möglichkeit hierzu bietet die Umsetzung der Stickstoffwasserstoffsäure mit salpetriger Säure[2]), die gemäß

$$HN_3 + HNO_2 = N_2 + H_2O + N_2O$$

verläuft[3]); die Entfernung von Nitrit mittels Natriumazid gelingt in saurer Lösung restlos; selbst in 0,0001n Kaliumnitritlösungen ist nach erfolgter Umsetzung weder mittels der Jodkali-, noch mittels der Naphthylaminreaktion salpetrige Säure nachweisbar.

Sollen demnach Nitrite auf einen Nitratgehalt untersucht werden, dann ist zur Probelösung Natriumazid zuzusetzen, anzusäuern und nach kurzem Stehenlassen auszukochen, wodurch die Umsetzung vervollständigt und die leichtflüchtige Stickstoffwasserstoffsäure entfernt wird. Nach dem Erkalten kann dann mittels Brucin, Diphenylamin oder Ferrosulfat auf Nitrat geprüft werden.

Ein anderer und noch besserer Weg zur Zersetzung von Nitriten beruht auf deren Umsetzung mit Aminosulfosäure[4]); dieselbe verläuft nach der summarischen Gleichung

$$MeNO_2 + NH_2 \cdot SO_3H = MeHSO_4 + H_2O + N_2.$$

[1]) Th. W. Fresenius, Anleitung zur qual. chem. Analyse, 19. Aufl. 1919, S. 436.
[2]) F. Sommer und H. Pincas, Ber. Dtsch. chem. Ges. 48, 1963. 1915.
[3]) J. Thiele, Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 2681. 1908.
[4]) P. Baumgarten und J. Marggraf, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 1019. 1930.

Die Reaktion geht sehr energisch vor sich, schon bei mäßiger Konzentration der Reaktionsteilnehmer tritt starke Erwärmung ein und die Reaktionsflüssigkeit schäumt infolge des stürmisch entwickelten Stickstoffs heftig auf. In konzentrierten Lösungen ist die Umsetzung schon nach kurzer Zeit (etwa 1 Minute) beendet, in verdünnten Lösungen erfolgt sie nahezu momentan; so ist in einer 0,00005n-Kaliumnitritlösung unmittelbar nach Vermischen mit Aminosulfosäure (0,5proz. Lösung) auch mit den empfindlichsten Reagenzien Nitrit nicht mehr nachweisbar. Infolge der großen Reaktionsgeschwindigkeit ist eine geringfügige Oxydation der intermediär entstehenden salpetrigen Säure zu Salpetersäure nur beim Vorliegen sehr konzentrierter Lösungen zu befürchten; in 0,5molaren Nitritlösungen ist nach erfolgter Umsetzung mit der Diphenylaminreaktion keine Salpetersäure nachweisbar.

In Form einre Eprouvettenreaktion läßt sich nach Entfernung des Nitrits mittels der Diphenylaminreaktion noch 1 Teil Nitrat neben 1000 Teilen Nitrit sicher erkennen.

Sämtliche zur Entfernung von Nitrit mittels Natriumazid oder Aminosulfosäure erforderlichen Operationen, sowie der Nitratnachweis selbst, können mit einem Tropfen bzw. einem Kriställchen der zu untersuchenden Probe auf einem Uhrglas ausgeführt werden.

Darstellung von Aminosulfosäure[1]).

Ausgangsprodukt ist die N-Pyridiniumsulfosäure, die sich mit Amoniak gemäß $C_5H_5NSO_3 + NH_3 = NH_2SO_3H + C_5H_5N$ zu Aminosulfosäure und Pyridin umsetzt.

10 g Pyridiniumsulfosäure werden mit 75 cm³ 10%igem Ammoniak unter Einhaltung der Temperatur auf 10° übergossen. Nach kurzer Zeit ist unter Abscheidung von Pyridin Lösung eingetreten. Das Pyridin wird ausgeäthert, die wässerige Lösung auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand unter Kühlung mit 5—10 cm³ konz. Schwefelsäure versetzt. Die ausgeschiedene Aminosulfosäure wird abgesaugt, aus Wasser umkristallisiert und getrocknet. Fp = 206° (Ausbeute ca. 80%).

Zur Darstellung der N-Pyridiniumsulfosäure[2]) wird 1 Mol Chlorsulfonsäure zu 2 Molen in CCl_4 gelöstem Pyridin tropfenweise zugefügt, wobei für gute Kühlung und Wasserabschluß gesorgt werden muß. Das entstandene Produkt wird abgesaugt, zur Entfernung von etwa gebildetem Pyridinsulfat mit Eiswasser verrieben, nochmals abgesaugt und getrocknet.

5. Nachweis nach Reduktion zu Nitrit[3]).

Nitrate werden in essigsaurer Lösung durch metallisches Zink zu Nitriten reduziert, welche mit Hilfe der äußerst empfindlichen Reaktion nach P. Griess (vgl. S. 306) erkannt werden können.

[1]) P. Baumgarten, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1938. 1926.

[2]) P. Baumgarten, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1068. 1926.

[3]) J. Blom, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 121. 1926.

Nitrite müssen vor Anstellung des Nachweises entfernt werden, was zweckmäßig mit Natriumazid oder Aminosulfosäure (vgl. 4) zu bewerkstelligen ist.

Ausführung. Auf der Tüpfelplatte wird 1 Tropfen der neutralen oder essigsauren Probelösung mit je einem Tropfen Sulfanilsäure und α-Naphthylaminlösung versetzt und einige mg Zinkstaub eingetragen. Bei Anwesenheit von Nitrat tritt allmählich eine Rotfärbung auf, welche von einem Azofarbstoff herrührt (vgl. S. 306).

Erfassungsgrenze: 0,05 γ Salpetersäure.

Grenzkonzentration: 1:1000000.

Reagenzien: 1. Sulfanilsäurelösung } Vgl. S. 307.
2. Naphthylaminlösung } Vgl. S. 307.
3. Nitrit- und nitratfreier Zinkstaub: Zinkstaub wird mit sehr verdünnter Essigsäure eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, nach dem Erkalten mit verdünnter Essigsäure durchgerührt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

6. Nachweis durch Reduktion zu Ammoniak.

Nitrate werden in alkalischer Lösung durch Erwärmen mit Zink oder Aluminium in Ammoniak übergeführt, das leicht erkennbar ist. Mit Vorteil kann auch die DEVARDAsche Legierung, welche aus Kupfer, Zink und Aluminium besteht, verwendet werden; der Ammoniakbildung liegt folgende Umsetzung zugrunde:

$$NO_3' + 4Zn + 7OH' = NH_3 + 4ZnO_2'' + 2H_2O.$$

Der Nachweis von Nitraten durch Reduktion zu Ammoniak ist zwar weniger empfindlich als andere Nachweise, dafür aber eindeutig, da bei Abwesenheit von Ammonsalzen (die nötigenfalls durch Kochen mit Lauge vorher zu entfernen sind) lediglich Cyanide stören. Alkalicyanide werden bei Erwärmung mit Alkali unter Formiatbildung und Ammoniakbildung zersetzt:

$$KCN + 2H_2O = HCOOK + NH_3$$

und können daher das Vorliegen von Nitraten vortäuschen; die Störung durch Cyanide kann durch Zusatz von Quecksilberoxyd[1]) behoben werden (vgl. S. 313).

[1]) W. BÖTTGER, Qual. Anal. 4. bis 7. Aufl., Leipzig 1925, S. 475.

Ausführung. In dem S. 122 beschriebenen und Fig. IX abgebildeten Apparat wird 1 Tropfen der Probelösung mit 1—2 Tropfen 10proz. Natronlauge und einer Messerspitze gepulverter DEVARDA-Legierung erwärmt. Auf den Trichteraufsatz wird ein Uhrglas gelegt, auf dessen Unterseite 1 Tropfen der RIEGLERschen Reagenslösung (vgl. S. 253) angebracht ist. Das entweichende Ammoniak wird vom Reagens aufgenommen und kann nach Aufbringen eines Körnchens Calciumoxyds nach etwa 10—15 Sekunden an der Bildung eines roten Ringes erkannt werden.

Erfassungsgrenze: 10 γ Salpetersäure.
Grenzkonzentration: 1:5000.

Salpetrige Säure.

1. Nachweis mit Sulfanilsäure und α-Naphthylamin[1]).

Salpetrige Säure reagiert mit aromatischen Aminen in saurer Lösung gemäß

$$RNH_2HCl + HNO_2 \rightarrow [R{-}N{\equiv}N]Cl + 2H_2O$$

unter Bildung von Diazoniumsalzen, welche sich mit einem zweiten Molekül eines Amins gemäß

$$[R{-}N{\equiv}N]Cl + R \cdot NH_2 \rightarrow R{-}N{=}N{-}R{-}NH_2$$

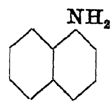
unter Bildung einer sog. Aminoazoverbindung umsetzen.

Die intensive Färbung solcherart gebildeter Azofarbstoffe gestattet den Nachweis geringster Nitritmengen.

Zum Nachweis von salpetriger Säure eignet sich vor allem deren Umsetzung mit Sulfanilsäure

SO_3H

und nachherige Kupplung der entstehenden Diazoverbindung mit α-Naphthylamin



zu dem roten Farbstoff $C_6H_4(SO_3H) \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6(NH_2)$.

[1]) P. GRIESS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 12, 427. 1879. Vgl. hierzu J. BLOM, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 121. 1926.

Ausführung. Auf der Tüpfelplatte wird 1 Tropfen der neutralen oder essigsauren Probelösung mit je einem Tropfen Sulfanilsäure und Naphthylaminlösung versetzt. Je nach der Nitritmenge entsteht sofort oder nach kurzem Stehen eine Rotfärbung[1]).

Erfassungsgrenze: 0,01 γ salpetrige Säure.

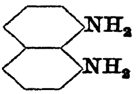
Grenzkonzentration: 1:5000000.

Reagenzien: 1. Lösung von Sulfanilsäure in Essigsäure.
10 g Sulfanilsäure werden unter Erwärmen in 1000 cm^3 30proz. Essigsäure gelöst.

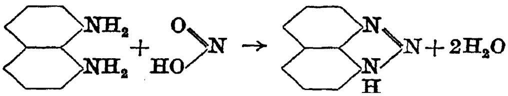
2. Lösung von α-Naphthylamin-Essigsäure.
3 g α-Naphthylamin werden mit 700 cm^3 Wasser aufgekocht; die farblose Lösung wird nach dem Dekantieren von dem blauvioletten Rückstand mit 300 cm^3 Eisessig versetzt.

2. Nachweis mit 1,8-Naphthylendiamin[2]).

Nitrite setzen sich in neutraler Lösung mit 1,8-Naphthylendiamin



gemäß



um, unter Bildung eines orangeroten Niederschlages von 1,8-Aziminonaphthalin[3]).

Lediglich selenige und tellurige Säure reagieren unter Bildung farbiger Niederschläge; andere Säuren, z. B. Schwefelsäure, bilden farblose unlösliche Salze.

Ausführung. In einem Mikrotiegel wird 1 Tropfen der Probelösung mit einem Tropfen 1,8-Naphthylendiamin versetzt. Je nach der Nitritmenge entsteht sofort oder beim Erwärmen ein orangeroter Niederschlag bzw. eine ebensolche Färbung.

Erfassungsgrenze: 0,1 γ salpetrige Säure.

Grenzkonzentration: 1:500000.

Reagenzien: 0,1proz. Lösung von 1,8-Naphthylendiamin in 10proz. Essigsäure.

---

[1]) Die Diazoreaktion auf Nitrit läßt sich nach F. L. Hahn auch als Tüpfelreaktion auf mit Sulfanilsäure-α-naphthylamin imprägniertem Filtrierpapier durchführen und besitzt in dieser Form eine Erfassungsgrenze von 0,00005 γ NO_2'. Über die Herstellung der Reagenzlösung und des Reagenzpapieres vgl. Originalarbeit, Mikrochemie 9, 1931 (im Druck).

[2]) Nach Versuchen von Herrn P. Krumholz.

[3]) A. de Aguiar, Ber. Dtsch. chem. Ges. 7, 315. 1874.

Phosphorsäure.

1. Nachweis mit Ammonmolybdat und Benzidin[1]).

Phosphate bilden mit Molybdaten in mineralsaurer Lösung Salze der komplexen Phosphormolydänsäure $H_7[P_2(M_2O_7)_6]$, von denen das zitronengelbe Ammonsalz zufolge seiner Schwerlöslichkeit zum Nachweis der Phosphorsäure dienen kann. Analog wie die Phosphorsäure verhalten sich die Arsen- und Kieselsäure, welche mit Molybdaten in saurer Lösung unter Bildung der Arsenmolybdänsäure $H_7[As_2(M_2O_7)_6]$ und Kieselmolybdänsäure $H_8[Si_2(M_2O_7)_6]$ reagieren.

In diesen drei Heteropolysäuren besitzt nun die komplex gebundene Molybdänsäure ein erhöhtes Oxydationsvermögen gegenüber zahlreichen anorganischen und organischen Verbindungen, welche durch freie Molybdänsäure und Molybdate nicht oder nur unvollständig oxydiert werden. So werden Jodide durch Molybdate in saurer Lösung auch bei Erwärmen nur wenig oxydiert, Phosphormolybdänsäure dagegen setzt daraus bereits in der Kälte bedeutende Jodmengen in Freiheit[2]).

Diese erhöhte Reaktionsfähigkeit ist offenbar auf die Besonderheit der koordinativen Bindung des Molybdäntrioxyds in den obengenannten Heteropolysäuren zurückzuführen, welche die Bindungsverhältnisse innerhalb des MoO_3-Moleküls derart ändert, daß eine Erhöhung des Oxydationspotentials erfolgt.

Der Umstand, daß die organische Base Benzidin



durch freie Molybdänsäure und normale Molybdate nicht oxydiert wird, eine Oxydation aber durch Phosphormolybdänsäure und selbst durch deren unlösliches Ammoniumsalz in essigsaurer Lösung momentan erfolgt, ermöglicht einen bequemen Nachweis der Phosphorsäure. Derselbe ist von außerordentlicher Empfindlichkeit, weil gemäß der Formel $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ ein Molekül Phosphorsäure 12 Moleküle Molybdänsäure zu aktivieren vermag und weil bei der Reaktion mit Benzidin gleichzeitig zwei blaugefärbte Reaktionsprodukte entstehen: Ein Oxydationsprodukt des Benzidins (Benzidinblau) und ein Reduktionsprodukt der Molybdänsäure (Molybdänblau).

[1]) F. Feigl, Z. anal. Ch. 61, 454. 1922; 74, 386. 1928; 77, 299. 1929.
[2]) Weitere Beispiele dafür s. S. 52.

Selbst so verdünnte Phosphatlösungen, welche mit Ammonmolybdat keinen Niederschlag liefern, reagieren noch deutlich mit Molybdat und Benzidin unter Blaufärbung.

Arsen- und Kieselmolybdänsäure bzw. deren Salze verhalten sich Benzidin gegenüber wie die Phosphorsäureverbindung. Unter geeigneten Versuchsbedingungen (s. unten) kann jedoch Phosphorsäure auch neben großen Mengen Arsen- und Kieselsäure eindeutig nachgewiesen werden.

Ausführung. Auf quantitativem Filtrierpapier wird 1 Tropfen der sauren Probelösung und hierauf nacheinander je 1 Tropfen Molybdat und Benzidin aufgebracht und dann über ein mit Ammoniak gefülltes Schälchen gehalten. Wenn die Hauptmenge der freien Mineralsäure neutralisiert ist, erscheint an der angetüpfelten Stelle ein blauer Fleck, dessen Farbintensität vom Phosphatgehalt abhängt.

Erfassungsgrenze: 1,25 γ P_2O_5.
Grenzkonzentration: 1:40000.

Arsenate reagieren unter den obengenannten Bedingungen nicht, da die Bildung der Arsenmolybdänsäure in der Kälte nur äußerst langsam vor sich geht. Es kann demnach ohne weiteres auf diese Weise 1,5 γ Phosphorsäure neben 1,5 mg Arsensäure (Grenzverhältnis 1:1000) nachgewiesen werden.

Eine noch größere Empfindlichkeit kann folgendermaßen erreicht werden: Auf ein Blaubandfilter (Schleicher-Schüll Nr. 589) wird 1 Tropfen der Ammonmolybdatlösung gebracht und im geheizten Trockenschrank getrocknet; auf das frisch imprägnierte Papier wird nun mit einem Tropfen der Probelösung und hierauf nacheinander mit je einem Tropfen einer Benzidin- und einer Natriumacetatlösung angetüpfelt. Je nach der Phosphatmenge entsteht ein blauer Fleck bzw. ein ebensolcher Ring.

Erfassungsgrenze: 0,05 γ P_2O_5.
Grenzkonzentration: 1:1000000.

Reagenzien
1. Ammonmolybdatlösung.
   5 g Ammonmolybdat werden in 100 cm³ Wasser kalt gelöst und in 35 cm³ Salpetersäure (d = 1,2) gegossen.
2. Benzidinlösung.
   0,05 g Benzidin oder Benzidinchlorhydrat werden in 10 cm³ konzentrierter Essigsäure gelöst und mit Wasser auf 100 cm³ verdünnt.
3. Gesättigte Natriumacetatlösung.
4. Ammoniak.

2. Nachweis von Phosphorsäure neben Kieselsäure[1]).

Unter den oben genannten Bedingungen reagieren lösliche Silicate mit Molybdänsäure unter Bildung von löslicher Silicomolybdänsäure, welche sich dem Benzidin gegenüber wie die analoge Phosphorsäureverbindung verhält und daher den eindeutigen Nachweis der letzteren beeinträchtigt.

Eine Möglichkeit, um Phosphorsäure neben Kiesel- und Arsensäure nachzuweisen, bietet der Umstand, daß die Bildung von Arsen- und Kieselmolybdänsäure bei geeigneten Versuchsbedingungen durch Weinsäure verhindert werden kann. Diese Verhinderung ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß Molybdän- und Weinsäure stabile Komplexverbindungen liefern, in welchen die Molybdänsäure gegenüber Arsen- und Kieselsäure, nicht aber gegenüber Phosphorsäure maskiert ist, wenn die Reaktion auf Filtrierpapier ausgeführt wird.

Ausführung. Auf Filtrierpapier werden nacheinander je 1 Tropfen der Probelösung und einer weinsauren Molybdatlösung gebracht, über ein erwärmtes Drahtnetz zwecks Beschleunigung der Umsetzung gehalten, dann mit Benzidin angetüpfelt und über Ammoniak entwickelt.

Erfassungsgrenze: 1,5 γ P_2O_5 } neben der 500fachen Menge Kieselsäure.
Grenzkonzentration: 1:33000 }

Reagenzien: Weinsäurehaltige Ammonmolybdatlösung.
15 g kristallisierte Weinsäure in 100 cm^3 der üblichen salpetersauren Ammonmolybdatlösung.

Kieselsäure.

1. Nachweis mit Ammonmolybdat und Benzidin.[2])

Lösliche Silicate bilden mit Molybdaten in saurer Lösung die komplexe Silicomolybdänsäure $H_4SiO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot aq$, deren Ammoniumsalz im Gegensatz zu der analogen Phosphor- und Arsensäureverbindung in Wasser und Säuren mit gelber Farbe löslich ist. Die Silicomolybdänsäure vermag nun analog wie die entsprechende Phosphormolybdänsäure (vgl. S. 308) in essigsaurer Lösung Benzidin zu einem blauen, chinoiden Produkt zu oxydieren unter gleichzeitiger Reduktion des Molybdäns zu „Molybdänblau". Dieser Umstand liegt dem nachstehend beschriebenen Nachweis der Kieselsäure zugrunde. Da die Bildung der Silicomolybdän-

---

[1]) F. Feigl, Z. anal. Ch. 77, 299. 1929.

[2]) F. Feigl und P. Krumholz, Mikrochemie. Pregl-Festschrift, 1929, 82.

säure erst bei höherer Temperatur hinreichend schnell und vollständig verläuft, muß die Silicatlösung nach Zusatz von Molybdat auf Filtrierpapier oder in einem Tiegelchen schwach erwärmt werden. Im letzteren Falle ist darauf zu achten, daß die Flüssigkeit nicht ins Sieden gerät, weil sonst aus dem Porzellantiegel Spuren von Kieselsäure herausgelöst werden und die Anwesenheit von Kieselsäure in der Probe vortäuschen könnten.

Phosphor- und Arsensäure bilden der Silicomolybdänsäure analoge Verbindungen, welche gleichfalls mit Benzidin unter Farbbildung zu reagieren vermögen. Diese Säuren sind deshalb vor Anstellung des Kieselsäurenachweises zu entfernen (s. unten).

Ausführung. a) Auf Filtrierpapier wird je 1 Tropfen der Probe- und Molybdatlösung gebracht, über einem Drahtnetz schwach erwärmt, mit Benzidin angetüpfelt und über Ammoniak entwickelt. Eine Blaufärbung verweist auf das Vorliegen von Kieselsäure.

Erfassungsgrenze: 1 γ SiO_2.
Grenzkonzentration: 1:50000.

b) In einem Mikrotiegel aus Berliner oder Rosenthal-Porzellan wird 1 Tropfen der schwach sauren Probelösung (die Acidität soll nicht mehr als n/2 betragen) mit einem Tropfen Molybdat versetzt, über einem Drahtnetz vorsichtig bis zum Blasenwerfen erwärmt und nach vollständigem Abkühlen 1 Tropfen Benzidin und hernach einige Tropfen Natriumacetat hinzugefügt. Blaufärbung zeigt Kieselsäure an.

Erfassungsgrenze: 0,1 γ SiO_2
Grenzkonzentration: 1:500000.

Die zum Nachweis benützten Tiegel müssen vorher erst auf ihre Kieselsäurefestigkeit geprüft werden. Hierzu wird in ihnen 1 Tropfen Wasser mit einem Tropfen Molybdatlösung wie oben erwärmt und weiter behandelt. Nur solche Tiegel, welche nach Zusatz von Benzidin und Natriumacetat keine Blaufärbung zeigen, sind zur Durchführung des Nachweises geeignet.

Reagenzien:
1. Ammonmolybdatlösung: 5 g Ammonmolybdat werden in 100 cm³ Wasser kalt gelöst und in 35 cm³ Salpetersäure (d = 1,2) gegossen.
2. Benzidinlösung: 0,5 g Benzidin oder Benzidinchlorhydrat werden in 10 cm³ Essigsäure (konzentriert) gelöst und mit Wasser auf 100 cm³ verdünnt.
3. Gesättigte Natriumacetatlösung.

2. Nachweis von Kieselsäure neben Phosphorsäure.

Soll Kieselsäure neben viel Phosphorsäure nachgewiesen werden, so ist der Nachweis im Filtrat nach der Ausfällung mit Ammonmolybdat durchzuführen. Erleichtert wird der Nachweis von Kieselsäure dadurch, daß durch Zusatz von Oxalsäure kleine Mengen von $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ zerlegt werden, während die Silicomolybdänsäure gegenüber Oxalsäure beständig ist.

Ausführung. 1 Tropfen der Lösung (deren Gehalt an P_2O_5 nicht größer als 0,1 mg sein soll), wird in einem Spitzröhrchen mit 2 Tropfen Molybdatlösung versetzt, abzentrifugiert, die über dem Niederschlag stehende Lösung mittels eines Kapillarhebers in einen Mikrotiegel gebracht, dort schwach erwärmt, nach dem Erkalten zur Zerstörung kleiner Reste von Ammonphosphormolybdat mit 2 Tropfen 1proz, Oxalsäure versetzt, hierauf 1 Tropfen Benzidin und einige Tropfen Natriumacetat hinzugefügt.

Erfassungsgrenze: 6 γ SiO_2 } neben der 250fachen Menge P_2O_5.
Grenzkonzentration: 1:8300 }

Reagenzien: Außer den früher genannten noch eine 1proz. Oxalsäurelösung.

Kohlensäure.

1. Nachweis mit Natriumcarbonat und Phenolphthalein[1]).

Lösliche Carbonate reagieren bekanntlich gegen Phenolphthalein alkalisch, da ihre Wasserstoffionenkonzentration unterhalb des Umschlagintervalles dieses Indicators ($p_H = 8—9$) liegt.

Eine durch Phenolphthalein rot gefärbte Natriumcarbonatlösung wird nun durch freie Kohlensäure entfärbt, da dieselbe mit dem Carbonat gemäß

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2NaHCO_3$$

unter Bicarbonatbildung reagiert, dessen p_H bei Anwesenheit eines kleinen Überschusses an freier Kohlensäure (3—5%) oberhalb des Umschlagpunktes des Phenolphthaleins gelegen ist.

Dieser Umstand gestattet einen äußerst empfindlichen Nachweis von Carbonaten, indem das aus ihnen durch verdünnte Säuren frei gemachte Kohlendioxyd sich in einem Tropfen einer verdünnten, durch Phenolphthalein rot gefärbten Natriumcarbonatlösung auffangen und durch Entfärbung deutlich erkennen läßt.

---

[1]) F. Feigl und P. Krumholz, Mikrochemie 8, 131. 1930.

Die Konzentration der Reagenslösung muß so gewählt werden, daß sie unter den Versuchsbedingungen nicht schon durch das in der Luft vorhandene Kohlendioxyd entfärbt wird.

Ausführung. In dem Entwicklungsgefäß des auf S. 121 beschriebenen, in Fig. VIII abgebildeten Apparates werden 1—2 Tropfen der Probelösung oder eine Messerspitze der festen Substanz mit 3 Tropfen 2n-Schwefelsäure versetzt und mit dem Aufsatzstück, an dessen Glasknopf sich ein Tröpfchen einer durch Natriumcarbonat geröteten Phenolphthaleinlösung befindet, verschlossen.

Je nach der Menge der Kohlensäure wird der Tropfen momentan oder nach einigem Stehen entfärbt. Um Fehlschlüsse durch den Kohlensäuregehalt der Luft auszuschließen, empfiehlt es sich, in einem zweiten Apparat einen Blindversuch anzustellen.

Erfassungsgrenze: 4 γ Kohlendioxyd (in 2 Tropfen Lösung).
Grenzkonzentration: 1:12500.
Reagenzien: 1. 1 cm^3 einer 0,1n-Sodalösung wird mit 2 cm^3 0,5proz. Phenolphthaleinlösung und 10 cm^3 Wasser versetzt.
2. 2n-Schwefelsäure.

Sulfide, Sulfite, Thiosulfate, Cyanide, Fluoride, Acetate und Nitrate können den vorstehend beschriebenen Carbonatnachweis beeinträchtigen, da die beim Ansäuern daraus freigemachten flüchtigen Säuren den Phenolphthalein-Sodatropfen ebenfalls entfärben.

Unter geeigneten Versuchsbedingungen gelingt der Carbonatnachweis jedoch auch neben großen Mengen der vier erstgenannten Verbindungen.

Nachweis von Carbonat neben Cyaniden.

Cyanide werden durch Quecksilbersalze in äußerst wenig dissoziiertes Quecksilbercyanid übergeführt, welches mit Säuren keinen Cyanwasserstoff entwickelt und daher den Carbonatnachweis nicht behindert.

Ausführung. Zum Nachweis von Carbonaten neben Cyaniden wird 1 Tropfen der Probelösung, welche nicht mehr als 5% KCN enthalten soll, in der Hülse des Apparates mit 4 Tropfen einer gesättigten Mercurichloridlösung verrührt und mit 2 Tropfen Schwefelsäure angesäuert.

Nachweis neben Sulfiden, Sulfiten und Thiosulfaten.

Die oben genannten Verbindungen können durch Wasserstoffsuperoxyd gemäß

$$Na_2S + 4H_2O_2 = Na_2SO_4 + 4H_2O$$
$$Na_2SO_3 + H_2O_2 = Na_2SO_4 + H_2O$$
$$Na_2S_2O_3 + 4H_2O_2 = Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 3H_2O$$

quantitativ zu Sulfat oxydiert werden.

Ausführung. In der Hülse des Apparates wird 1 Tropfen der Probelösung (gesättigte Sulfitlösung bzw. eine nicht mehr als 5proz. Sulfid- oder Thiosulfatlösung) mit 2 Tropfen Wasserstoffsuperoxyd (10proz.) verrührt, mit 2 Tropfen Schwefelsäure angesäuert und wie oben beschrieben weiter verfahren.

2. Nachweis von Bicarbonat neben Carbonat.

Calciumhydrocarbonat $Ca(HCO_3)_2$ ist bekanntlich im Gegensatz zu Calciumcarbonat in Wasser löslich und kann durch Ammoniakzusatz in $CaCO_3$ übergeführt werden. Handelt es sich demnach um den Nachweis von Bicarbonat neben Carbonat, so kann so vorgegangen werden, daß man 1—2 Tropfen (bei kleinen Bicarbonatmengen etwa 1 cm^3) in einem EMICHschen Spitzröhrchen oder einem größeren Zentrifugenröhrchen mit einem Überschuß von Calciumchloridlösung fällt, zentrifugiert und nun zur klaren Lösung einen Tropfen Anmoniak zusetzt. Bei Anwesenheit von Calciumbicarbonat entsteht eine Trübung von Calciumcarbonat.

Man kann auch, anstatt in der Lösung des Bicarbonates durch Ammoniak das Carbonat auszufällen, einen Tropfen dieser Lösung in dem früher beschriebenen Apparatchen auf Kohlensäure prüfen.

Essigsäure.

Nachweis mit Lanthannitrat und Jod[1]).

Werden Lanthansalze bei Gegenwart von Essigsäure oder Natriumacetat mit Jod und Ammoniak in geeigneter Weise zusammengebracht, so entsteht ein schöner dunkelblauer Niederschlag oder eine blaue Lösung[2]). Der Mechanismus dieser Reaktion ist noch ziemlich ungeklärt. Wahrscheinlich handelt es sich um eine Adsorption von Jod an basisches Lanthanacetat, doch scheint die Bildung der blauen Jodverbindung an eine bestimmte, eigentümliche Atomgruppierung des basischen Lanthanacetates gebunden zu sein[3]).

---

[1]) D. KRÜGER und E. TSCHIRSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 2776, 1929.
[2]) A. DAMOUR, C. r. **43**, 976. 1857; Chem. Ztrblt. **1857**, 127.
[3]) D. KRÜGER und E. TSCHIRSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 826. 1930.

Nitrate, Chloride, Bromide und Jodide verhindern auch in 30- bis 40fachem Überschuß die Erkennung kleiner Acetatmengen nicht, schwächen aber die Intensität der Blaufärbung. Hingegen stören Sulfate schon in verhältnismäßig kleinen Mengen, ferner alle Anionen, die mit Lanthan schwerlösliche Salze bilden (z. B. Phosphate), sowie solche Kationen, die mit Ammoniak Fällungen geben. Sulfate und Phosphate kann man durch Bariumnitrat ausfällen und das Filtrat wie nachfolgend prüfen.

Propionate verhalten sich so wie Acetate.

Ausführung. Auf einer Tüpfelplatte wird 1 Tropfen der auf Essigsäure zu prüfenden Lösung, 1 Tropfen Lanthannitratlösung und 1 Tropfen Jodlösung vermischt; hierauf wird 1 Tropfen Ammoniak hinzugefügt und einige Minuten stehen gelassen. Bei Anwesenheit von Essigsäure entsteht um den Ammoniaktropfen ein blauer bis blaubrauner Ring[1]).

Erfassungsgrenze: 50 γ Essigsäure.

Grenzkonzentration: 1:2000.

Reagenzien: 1. 5proz. Lanthannitratlösung.
2. 0,01n-Jodlösung.
3. n-Ammoniak.

Borsäure.

1. Nachweis mit Curcumatinktur[2]).

Freie Borsäure liefert beim Eindampfen mit Curcumatinktur ein intensiv rot gefärbtes Produkt. Die Reaktion beruht auf der durch Borsäure bewirkten Umlagerung des gelben Curcumins (Diferuloylmethans)

$$CH_2 \begin{cases} CO{-}CH{=}CH{-}C_6H_3 \cdot OH \cdot OCH_3 \\ CO{-}CH{=}CH{-}C_6H_3 \cdot OH \cdot OCH_3 \end{cases}$$

in das isomere rotbraun gefärbte Rosocyanin[3]); als Zwischenprodukt entsteht hierbei eine lockere Additionsverbindung zwischen Borsäure und Curcumin. Das bei der Reaktion gebildete Rosocyanin wird durch Alkalien blau-grünschwarz gefärbt; durch Säuren wird die ursprünglich braunrote Farbe wieder hergestellt.

---

[1]) Nach Versuchen von D. Krüger und E. Tschirsch. Mikrochemie 8, 1930 (im Druck).

[2]) F. W. Daube, Ber. Dtsch. chem. Ges. 3, 609. 1870.

[3]) M. E. Schlumberger, Bl. Soc. chim. France [2] 5, 194. 1866; Chem. Ztrblt. 1866, 964. L. Clarke und C. L. Jackson, J. Am. chem. Soc. 39, 696; Chem. Ztrblt. 1908 II 511.

Eisen (III)-, Molybdän-, Titan-, Niob-, Tantal- und Zirkoniumverbindungen färben Curcumin ebenfalls rotbraun; eine durch diese Verbindungen erzeugte Färbung geht aber im Gegensatz zu der durch Borsäure bewirkten durch Alkalien nicht in blau- bzw. grünschwarz über.

Oxydierende Substanzen (Wasserstoffperoxyd, Chromate, Nitrite, Chlorate usw.) sowie Jodide verhindern die Curcumareaktion und müssen daher vor Anstellung der Reaktion entfernt bzw. zerstört werden.

Ausführung. a) Auf ein Streifchen Curcumapapier (3×7 mm) wird 1 Tropfen der salzsauren Probelösung gebracht und bei 100° getrocknet. Ein rotbrauner Fleck, der beim Antüpfeln mit 1proz. Natronlauge blau- bzw. grünschwarz erscheint, weist auf die Anwesenheit von Borsäure hin.

Erfassungsgrenze: 0,02 γ Bor.

Grenzkonzentration: 1:2500000.

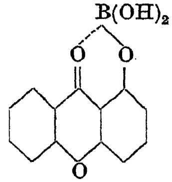
b) Auf einem Objektträger wird 1 Tropfen der Lösung mit einem Tropfen Salzsäure angesäuert und eine ca. 5 cm lange Curcumaseidenfaser zugegeben[1]). Die Lösung wird durch schwaches Erwärmen eingedunstet. Bei Anwesenheit von Borsäure färbt sich die Faser rosaviolett, durch Betupfen mit 1proz. Natronlauge geht die Färbung in Preußischblau über. Molybdän-, Titan-, Zirkonium- und Tantalsalze stören bei dieser Art der Ausführung nicht. Durch freie Phosphor- und Kieselsäure wird die Empfindlichkeit herabgesetzt.

Reagenzien:
1. Curcumatinktur. 20 g Curcuma werden mit 50 cm³ Alkohol gekocht, filtriert und mit 50 cm³ Wasser versetzt.
2. Curcumapapier. Quantitatives Filtrierpapier wird mit der Curcumatinktur getränkt und getrocknet.
3. Curcumaseide. Viscosefasern werden in die obige Lösung, die auf 100 cm³ mit 1 cm³ 10proz. Natronlauge versetzt wurde, getaucht und bis zur Sirupkonsistenz eingedampft. Die Fasern werden in 0,5proz. Alkohol getaucht, zwischen Filtrierpapier abgepreßt, dann in verdünnte Schwefelsäure getaucht, schließlich mit Wasser gewaschen und getrocknet.
4. 1proz. Natronlauge.

[1]) E. M. Chamot und H. J. Cole, J. Ind. Eng. Chem. 10, 38. 1918; Chem. Ztrblt. 1918 II 308.

2. Nachweis mit Oxyanthrachinonen[1]).

Zahlreiche Oxyantrachinone lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiver Farbe und diese Lösungen erfahren durch Borsäure charakteristische Umfärbungen. Diese Umfärbungen sind wahrscheinlich auf die Bildung innerkomplexer Borsäureester



bzw. Borschwefelsäureester zurückzuführen.

Zum Nachweis der Borsäure eignen sich vor allem die 1,2-Dioxyanthrachinonsulfosäure (Alizarin S), das 1,2,4-Trioxyanthrachinon (Purpurin) und das 1,2,5,8-Tetraoxyanthrachinon (Chinalizarin).

Ausführung. 1 Tropfen der schwach alkalischen Probelösung[2]) wird in einem Mikrotiegel zur Trockene gedampft, mit 2—3 Tropfen der Reagenslösung versetzt und schwach erwärmt. Bei Anwesenheit von Borsäure treten folgende Farbenumschläge ein:

1. Alizarin S: rotgelb nach rot. *Erfassungsgrenze:* 1,0 γ Bor
2. Purpurin: orange nach weinrot. *Erfassungsgrenze:* 0,6 γ „
3. Chinalizarin: violett nach blau. *Erfassungsgrenze:* 0,06 γ „

Die Reaktion wird durch Fluoride und oxydierende Substanzen (Nitrate, Ferricyanide usw.) behindert; letztere sind durch Abglühen des Trockenrückstandes leicht zu entfernen.

Reagenzien: 1. 0,2proz. Lösung von Alizarin in konz. Schwefelsäure.
2. 0,05proz. Lösung von Purpurin in konz. Schwefelsäure.
3. 0,01proz. Lösung von Chinalizarin in konz. Schwefelsäure.

Permangansäure.

Nachweis von Permanganat neben Chromat[3]).

Der empfindliche Nachweis mittels Benzidin kann auch dazu verwendet werden, um in einem Gemenge von Kaliumpermanganat und Kaliumchromat das Vorliegen von Permanganat nachzuweisen, wenn folgendermaßen verfahren wird:

[1]) F. Feigl und P. Krumholz, Mikrochemie, Pregl-Festschrift 1929, 77.

[2]) Das Eindampfen muß bei Anwesenheit von Alkali erfolgen, um einer Verflüchtigung von Borsäure mit Wasserdampf vorzubeugen.

[3]) Nach Versuchen von Herrn S. Pickholz.

Ausführung. 1 Tropfen der angesäuerten Probelösung wird auf ein Tüpfelpapier gebracht und der feuchte Fleck etwa 2 Minuten über ein Schälchen mit schwefliger Säure gehalten, wodurch Reduktion zu Chrom(III)- und Manganosalz erfolgt. Hierauf wird das Filter durch Einlegen in einen angeheizten Trockenschrank getrocknet, wodurch etwa aufgenommene schweflige Säure entweicht und dann Mangan mittels Benzidin nach 1 nachgewiesen.

Erfassungsgrenze: 0,5 γ Mangan
Grenzkonzentration: 1:100000 } neben der 250fachen Menge Chrom als Chromat.

Chromsäure (vgl. auch Chrom).

Nachweis von Chromat neben Permanganat.

Die empfindliche Diphenylcarbazidreaktion auf Chromate gestattet es, Chromat auch neben Permanganat zu erkennen. Um bei kleinen Chromatmengen Störungen durch die violette Permanganatfarbe der Lösung auszuschalten, kann folgendermaßen vorgegangen werden:

Ausführung. 1 Tropfen der zu prüfenden alkalischen Lösung wird in einem Mikroporzellantiegel mit 1—2 Tropfen Alkohol erwärmt, wodurch lediglich das Permanganat, und zwar zu Braunstein, reduziert wird. Nach Erkalten wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und 1 Tropfen Diphenylcarbazidlösung zugesetzt. Eine Rotviolettfärbung deutet auf Anwesenheit von Chromat.

Erfassungsgrenze: 0,4 γ K_2CrO_4
Grenzkonzentration: 1:10000 } neben der 400fachen Menge $KMnO_4$.

Ein weitaus besseres Grenzverhältnis für den Nachweis von Chromat neben Permanganat läßt sich erzielen, wenn man von der Wirkung der Stickstoffwasserstoffsäure Gebrauch macht[1]); dieselbe ist auf Chromsäure ganz ohne Einwirkung, während Permanganat gemäß

$$2MnO_4' + 10N_3' + 16H^{\cdot} = 2Mn^{\cdot\cdot} + 8H_2O + 15N_2$$

bei Zimmertemperatur glatt zu Manganion reduziert wird, welches den Nachweis von Chromaten mittels Diphenylcarbacid nicht beeinträchtigt. Auf diese Weise lassen sich Spuren Chromat selbst in einer gesättigten Permanganatlösung erkennen.

[1]) F. Feigl, Mikrochemie, Emich-Festschrift, 1930, 127.

Ausführung. 1 Tropfen der Probelösung wird auf einer Tüpfelplatte mit einem Tröpfchen konzentrierter Schwefelsäure versetzt und unter Umrühren mit einer Glaskapillare so lange kleine Anteile von festem Natriumazid zugesetzt, bis die Permanganatfärbung verschwunden ist; es genügt ein Zusatz von wenigen mg Natriumazid, um viel Permanganat unter Aufbrausen (Stickstoffentwicklung) momentan zu reduzieren. Zu der so erhaltenen permanganatfreien Lösung wird dann ein Tropfen einer alkoholischen Diphenylcarbazidlösung zugesetzt, wonach bei Anwesenheit von Chromat je nach dessen Menge eine mehr oder weniger intensive Blauviolett- bis Rosafärbung auftritt.

Erfassungsgrenze: 0,5 γ K_2CrO_4 } neben der 6000fachen Menge $KMnO_4$.
Grenzkonzentration: 1:100000 }

Reagenzien: 1. Konzentrierte Schwefelsäure.
2. Natriumazid (fest).
3. 1proz. alkoholische Lösung von Diphenylcarbazid.

Selenige Säure.

Nachweis mit Thioharnstoff[1]).

Selen wird durch festen oder gelösten Thioharnstoff auch aus sehr verdünnten Lösungen in der Kälte als charakteristisch rotes Pulver gefällt; Nitrate sowie größere Mengen Kupfer stören; Tellur bildet eine gelbe Verbindung.

Ausführung. Auf Filtrierpapier wird etwas gepulverter Thioharnstoff gebracht und mit einem Tropfen der Probelösung befeuchtet; es scheidet sich dann auch bei Gegenwart anderer Elemente orangerotes Selen ab.

Erfassungsgrenze: 0,05 γ Selen.
Grenzkonzentration: 1:1000000.

1) P. FALCIOLA, Ref. Chem. Ztrblt. 1927 II 1870.

5. Systematische Aufsuchung der Bestandteile von Gemischen durch Tüpfelreaktionen.

Die Brauchbarkeit von Tüpfelreaktionen zur Durchführung von Identitätsnachweisen kann nach dem derzeit vorliegenden Material als gesichert gelten; darüber hinaus lassen es aber die Empfindlichkeit, Spezifität und die überaus einfache Durchführungsart zahlreicher Tüpfelreaktionen als naheliegend und aussichtsreich erscheinen, ihre systematische Anwendung an Stelle der üblichen Analysengänge zu setzen, um unter tunlichster Vermeidung besonderer Trennungsoperationen und der bei größeren Substanzmengen sehr schwerfälligen Verfahren, wie Fällung, Filtration, Lösung usw., mit einem möglichst geringen Zeit- und Materialaufwand qualitative Analysen durchzuführen.

Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen zur systematischen Aufsuchung aller Kationen und Anionen eines Gemisches liegen bisher nur wenige Daten vor[1]). Für eine kritische Bewertung und Empfehlung bestimmter Arbeitsvorschriften mangelt es derzeit an Kenntnis der Konzentrations- und Grenzverhältnisse bei der Tüpfelanalyse von Gemischen. Statistische Belege nebst Bemerkungen über Material- und Zeitaufwand sowie Vergleiche mit den entsprechenden Daten für die bisher üblichen Verfahren der systematischen qualitativen Analyse wären außerordentlich wünschenswert; es könnten dadurch wertvolle Behelfe für die Auffindung und Ausschaltung von Fehlerquellen, sowie Anregungen zur Verbesserung der bestehenden und zur Ausarbeitung neuer Methoden der systematischen Tüpfelanalyse gewonnen werden. Als Ziel eines auf Tüpfelreaktionen beschränkten Analysenganges ist aber jedenfalls nicht nur die sichere Auffindung von Lösungsgenossen anzustreben, die mittlere und einander naheliegende Konzentrationen aufweisen; im Hinblick auf praktische Erfordernisse erscheint es viel wichtiger, eine Auswahl und Überprüfung solcher Tüpfelreaktionen vorzunehmen, die es gestatten, auch bei möglichst großen Konzentrationsunterschieden Stoffe eindeutig nebeneinander zu erkennen. Gerade hierfür dürfte durch die systematische Ausgestaltung von Tüpfelmethoden eine viel größere Elastizität zu erreichen sein, als nach den bis nun üblichen Verfahren; dazu kommt, daß bei Tüpfelreaktionen vielfach Fehlerquellen, wie Adsorption von Lösungsbestandteilen an große Niederschlagsmengen, und andere Verluste durch induzierte Fällungen u. dgl. fortfallen.

---

[1]) Den ersten Hinweis über eine derartige Verwendung von Tüpfelreaktionen enthält eine Veröffentlichung von E. Hauser, Z. anal. Ch. **60**, 88. 1921.

Über einen Analysengang, der die Auffindung zahlreicher Kationen und Anionen unter Anwendung spezifischer Tüpfelreaktionen, zum Teil auch unter kapillarer Trennung auf Filtrierpapier gestattet, hat neuerdings G. GUTZEIT[1]) berichtet. Dieser Analysengang sei im nachfolgenden kurz angegeben[2]) und hierzu bemerkt, daß die von GUTZEIT angegebenen Tüpfelreaktionen nicht immer streng spezifisch sind. Es dürfte deshalb zweckmäßig sein, einige der Identitätsreaktionen durch Nachweise zu ersetzen, die bei der Beschreibung von Einzelreaktionen im vorstehenden Teile dieses Buches angegeben sind. Die dort selbst angeführten Erfassungsgrenzen und Grenzkonzentrationen und Hinweise auf etwaige Beeinträchtigungen durch Begleitstoffe dürften eine wünschenswerte Ergänzung darstellen.

I. Gang der systematischen Tüpfelanalyse nach G. Gutzeit[3]).

1. Prüfung in der ursprünglichen Substanz.

Ausführung. $NH_4^{\cdot}$: Die Substanz wird in einem Tiegel mit NaOH erhitzt. Ein mit einem Tropfen NESSLERscher Lösung befeuchtetes Stück schwarzes Filtrierpapier wird über den Tiegel gehalten und an der Gelbfärbung des Fleckes die Anwesenheit von NH_3 erkannt.

Die Tüpfelprobe kann auch mit Campècheholzextrakt ausgeführt werden: Man bringt einen Tropfen des Reagens auf Filtrierpapier und hält dieses über die Öffnung des Reaktionsgefäßes (Tiegel usw.); eine Rotfärbung zeigt $NH_4^{\cdot}$ an.

CO_3'': Die Substanz wird mit Essigsäure und Chromsäure erhitzt und über den Tiegel ein Glasstäbchen gehalten, an dessen Ende ein Tropfen von frisch bereitetem Barytwasser hängt. Eine weiße Trübung zeigt CO_3'' an.

CN': Die Substanz wird in einem Tiegel mit konzentrierter CH_3COOH erhitzt und darüber ein Stück Filtrierpapier gehalten, das mit einer Lösung von Hydrocoerulignon und Kupferacetat befeuchtet ist. Eine Purpurfärbung zeigt CN' an.

S'': Die Substanz wird wie vorhin behandelt und der H_2S an der Orangefärbung eines darüber gehaltenen, mit $SbCl_3$-Lösung befeuchteten Filtrierpapieres erkannt.

[1]) G. GUTZEIT, Sur une méthode d'analyse qualitative rapide. Helv. chim. Acta 12, 829. 1929.

[2]) Nach dem ausführlichen Referat von E. REIF, Mikrochemie 7, 390. 1929.

[3]) L. c.

Cl′: Die Substanz wird in einem Tiegel mit $K_2Cr_2O_7$ oder $KMnO_4$ und konzentrierter H_2SO_4 erhitzt. Über den Tiegel hält man ein Glasstäbchen mit einem Tropfen NaOH, den man nachher in ein Proberöhrchen mit Anilin-Phenol-Wasser fallen läßt. Nach Aufkochen zeigt eine Blaufärbung Chloride an.

Br′: Analoge Vorbehandlung der Substanz wie beim Cl′-Nachweis; über den Tiegel wird ein mit einem Tropfen reduzierter Fuchsinlösung befeuchtetes Filtrierpapier gehalten und an der Violettfärbung das Brom nachgewiesen.

F′: In einem Bleitiegel wird die Probe mit einem Tropfen H_2O befeuchtet und mit einigen Tropfen konzentrierter H_2SO_4 erhitzt, auf den Tiegel wird ein mit Fernambukholzextrakt befeuchtetes Filtrierpapier gelegt und an der Rotfärbung das F′ erkannt.

2. Prüfung im Carbonatauszug.

Dem Carbonatauszug wird CH_3COOH zugefügt bis zum Aufhören der CO_2-Entwicklung.

J′: Auf Filtrierpapier wird 1 Tropfen einer 1proz. $PdCl_2$-Lösung gebracht, dann 1 Tropfen verdünnter HCl zugefügt und endlich 1 Tropfen Probelösung; ein brauner Fleck deutet auf Jod.

S″: 1 Tropfen einer 20proz. Nitroprussidnatriumlösung wird auf Filtrierpapier gebracht, nachher 1 Tropfen der fraglichen Lösung und an einer Violettfärbung der Sulfidschwefel nachgewiesen.

SO_3'': Auf Filtrierpapier wird zunächst 1 Tropfen einer 3proz. Lösung von Solidblau R (Meldolablau) gebracht und getrocknet, nachher kommt in die Mitte des Fleckes ein wenig pulverisiertes $CdCO_3$, und auf dieses Salz läßt man 1 Tropfen der zu analysierenden Substanz fallen und entwickelt über rauchender HCl. Die Farbänderung von Blau nach Gelb zeigt SO_3'' an.

SO_4'': 1 Tropfen einer frischen Lösung von Natriumrhodizonat wird auf Filtrierpapier gebracht, mit $BaCl_2$ und nachher mit verdünnter HCl behandelt. Der so entstandene rote Fleck wird mit der Probelösung in Berührung gebracht und an der Entfärbung SO_4'' erkannt.

NO_2': Man bringt auf Filtrierpapier 1 Tropfen Naphthylamin-Sulfanilsäure-Reagens, behandelt mit verdünnter H_2SO_4 und betupft mit der Probelösung; eine rotbraune Färbung weist auf NO_2' hin.

Man kann auch auf folgende Weise prüfen: 1 Tropfen Benzidinlösung wird auf Filtrierpapier gebracht, mit der Probelösung und nachher mit

einer wäßrigen Lösung von β-Naphthol getüpfelt. Nach Entwickeln über NH_3 zeigt sich eine Violettfärbung.

NO_3': Auf einen gefirnißten Objektträger wird 1 Tropfen Probelösung gebracht, mit CH_3COOH angesäuert und mit einer 5 proz. Lösung von Nitronformiat getüpfelt; ein Niederschlag beweist die Gegenwart von NO_3'.

Ein anderer Nachweis kann folgendermaßen durchgeführt werden: Auf ein Uhrglas wird 1 Tropfen Probelösung gebracht, 1 Tropfen einer schwefelsauren Lösung von 1,5-Dihydro-oxyanthrachinon zugefügt, wonach eine Violettfärbung NO_3' anzeigt.

PO_4''': 1 Tropfen der zu prüfenden Lösung wird auf Filtrierpapier gebracht, mit Ammonmolybdat getüpfelt und getrocknet. Nach Behandlung mit Benzidinacetat wird mit konzentriertem NH_3 getüpfelt; Blaufärbung bei Anwesenheit von Phosphaten.

BO_3''': Filtrierpapier wird mit Curcumalösung befeuchtet, darauf 1 Tropfen der Probelösung und 1 Tropfen konzentrierter CH_3COOH gebracht. Ein roter Fleck, der beim Aufbringen von Na_2CO_3 blauschwarz wird, zeigt BO_3''' an.

SiO_4'''': Auf ein Uhrglas werden 3 Tropfen Ammonmolybdat gebracht, nachher wird der Probetropfen und 1 Tropfen Alkalistannitlösung zugefügt; Blaufärbung zeigt SiO_4'''' an.

CN': Eine wäßrige Lösung von Pyramidon unter Zusatz von Pyridin wird mit der Probeflüssigkeit getüpfelt; Blaufärbung zeigt CN' an.

$Fe(CN)_6''''$—CNS'—S_2O_3'': 1 großer Tropfen $FeCl_3$-Lösung wird auf Filtrierpapier gebracht und fast getrocknet. Es wird mit HCl und nachher mit der Probeflüssigkeit getüpfelt. Man wartet kurze Zeit und beobachtet die verschieden gefärbten Ringe von innen nach außen (kapillare Trennung); $Fe(CN)_6''''$: blauer Fleck; S_2O_3'': weißer Ring; CNS': roter Ring.

3. Prüfung im Salpetersäureauszug.

Ag: 1 Tropfen der Lösung auf Filtrierpapier wird mit einer salzsauren Zinnchlorürlösung und nachher mit einer Lösung von Chromotropsäure getüpfelt: Schwarzer Fleck, wenn Ag anwesend ist.

Eine andere Art des Nachweises besteht darin, 1 Tropfen der Probelösung mit konzentriertem NH_3 zu entwickeln und mit einer konzentrierten Kaliumchromatlösung und konzentrierter CH_3COOH anzutüpfeln: Roter Fleck zeigt Ag an.

Pb: Man bringt 1 Tropfen verdünnter Schwefelsäure auf Filtrierpapier, dann eine Spur einer konzentrierten Kaliumcyanidlösung und

die Probelösung. Hierauf behandelt man die Mitte des Fleckes mit einer 2proz. Lösung von Diphenylthiocarbazon in CS_2. Ein roter Fleck, der auf Zusatz von Kobaltnitrat verschwindet, deutet auf Pb.

Andere Tüpfelprobe: Der Probetropfen wird mit einem Tropfen verdünnter H_2SO_4 berührt und über NH_3 entwickelt. Die Mitte des Fleckes wird mit 3proz. H_2O_2 behandelt, getrocknet und die Umrandung des Fleckes mit einer alkoholisch-essigsauren Lösung von Tetramethyl-p-diamidodiphenylmethan getüpfelt: Blaufärbung zeigt Pb an.

Hg: 1 Tropfen wird auf Filtrierpapier gebracht, mit einem Tropfen H_2O versetzt und mit einem Tropfen einer 1proz. alkoholischen Diphenylcarbazidlösung getüpfelt. Nach Entwicklung über NH_3 entsteht eine Blaufärbung. Ist die Färbung in Benzin löslich, liegt einwertiges Hg vor.

4. Prüfung im Königswasserauszug.

Bi: 1. 1 Tropfen wird auf Filtrierpapier mit Tetracetylammoniumhydroxyd getüpfelt: roter Fleck zeigt Bi an.

2. Man bringt 1 Tropfen Cinchonin-Jodkalium-Reagens auf Filtrierpapier, nachher 1 Tropfen destilliertes H_2O und einen Tropfen Probelösung, in Gegenwart von $Hg^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$ neben $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ erhält man eine Reihe farbiger Ringe (kapillare Trennung), von außen nach innen; Cu = brauner Ring, Pb = kanariengelber Ring, Bi = orangefarbiger Ring, Hg = blaßgelber Fleck.

Cu: 1. 1 Tropfen wird auf einen gefirnißten Objektträger gebracht, mit einem Tropfen Weinsäurelösung und nachher mit einem Tropfen alkoholischer Benzoinoximlösung versetzt: blaßgrüner Niederschlag.

2. Tüpfelprobe auf Filtrierpapier mit einer alkoholischen 2proz. Lösung von 1,2-Diamino-anthrachinon-3-sulfonsäure: dunkelblauer Fleck.

3. Tüpfelprobe auf Filtrierpapier mit Guajaktinktur und nachher mit KCN-Lösung: blauer Fleck.

Cd: 1. 1 Tropfen des Diphenylcarbazid-Rhodanid-Reagens wird auf Filtrierpapier gebracht, mit der Probelösung getüpfelt und über NH_3 entwickelt: violetter Fleck.

2. 1 Tropfen der zu untersuchenden Substanz wird zuerst mit NaOH, nachher mit einer 5proz. Lösung von Thiosinamin getüpfelt: Gelbfärbung.

As: 1. 2—3 Tropfen der Lösung werden auf einem Uhrglas mit NaOH alkalisch gemacht, zum Sieden erhitzt, 2 Tropfen H_2O_2 zugegeben und mittels einer Kapillarpipette 2 Tropfen filtrierter Flüssigkeit auf

Filtrierpapier gebracht. Der feuchte Fleck wird mit CH_3COOH und nachher mit $AgNO_3$-Lösung getüpfelt: ziegelrote Färbung.

2. Der feuchte Fleck wird über konzentrierter HCl entwickelt, mit einer alkoholischen Lösung von 8-Oxychinolin, nachher mit $FeCl_3$-Lösung getüpfelt: blaugrüner Fleck.

Sb: 2 Tropfen werden auf einem Uhrglas zum Sieden erhitzt und einige Kristalle von $Na_2S_2O_3$ zugefügt: zinnoberroter Niederschlag.

Sn: 2—3 Tropfen werden auf einem Uhrglas mit Mg-Pulver erhitzt, kapillarisiert und 2 Tropfen auf Filtrierpapier mit Goldchlorid getüpfelt: braunschwarze Färbung.

Fe: Tüpfeln mit einer 20proz. alkoholischen Lösung von 2,4 Dinitroresorcin: blaßgrüne Färbung. Andere Proben: Tüpfeln mit einer Lösung von 1,2,5-Sulfosalicylsäure (Violettfärbung) oder $K_4Fe(CN)_6$-Lösung (Blaufärbung).

Cr: Auf einem Uhrglas werden 2—3 Tropfen mit NaOH alkalisch gemacht, zum Sieden erhitzt, mit H_2O_2 oder Na_2O_2 versetzt und filtriert. Drei Tropfen der Lösung werden auf Filtrierpapier mit HCl angesäuert und mit einer alkoholischen Orcinlösung getüpfelt: Braunfärbung. (Tüpfeln mit α-Naphthylamin ruft Violettfärbung hervor.)

Mn: Auf Filtrierpapier wird 1 Tropfen der Probelösung mit NaOH getüpfelt, dann in die Mitte des Fleckes 1 Tropfen Weinsäurelösung gebracht und nachher mit einer essigsauren Benzidinlösung getüpfelt: Blaufärbung.

Ni: 1 Tropfen einer konzentrierten $(NH_4)_2HPO_4$-Lösung wird auf Filtrierpapier gebracht, mit der Probelösung getüpfelt, der Fleck mit 2proz. alkoholischer Dimethylglyoximlösung umrandet und über NH_3 entwickelt: roter Fleck. Andere Tüpfelproben mit Oxalendiuramidoxim (Orangefärbung) und α-Benzildioxim (Rotfärbung).

Co: Ein Papierfilter wird mit einer essigsauren Lösung von β-Nitroso-α-naphthol befeuchtet, getrocknet, auf den Fleck $(NH_4)_2HPO_4$-Lösung gebracht und in der Mitte mit einem Tropfen Probelösung getüpfelt: rosenrote Umrandung.

Zn: 1 Tropfen wird auf einem Uhrglas mit NaOH erhitzt, filtriert, auf einem gefirnißten Objektträger mit CH_3COOH angesäuert und mit dem Antipyrin-Rhodanid-Reagens versetzt: weißer Niederschlag.

Al: Auf Filtrierpapier wird 1 Tropfen von $K_4Fe(CN)_6$-Lösung gebracht, getrocknet, mit der Probelösung getüpfelt, nachher mit verdünnter NH_3, schließlich mit alkoholischer Alizarinlösung getüpfelt, über NH_3 entwickelt und getrocknet: rosenrote Umrandung.

Ba: Einige Tropfen auf einem Uhrglas werden mit NH_3 alkalisch gemacht und zum Sieden erhitzt, filtriert und auf Filtrierpapier gebracht. Der feuchte Fleck wird mit einer frisch bereiteten alkoholischen Lösung von Natriumrhodizonat und nachher mit verdünnter HCl getüpfelt: roter Fleck.

Sr: 1 Tropfen K_2CrO_4-Lösung wird auf Filtrierpapier gebracht, getrocknet, mit der Probelösung, nachher mit CH_3COOH getüpfelt, mit Natriumrhodizonat behandelt und über NH_3 entwickelt: rosenrote Umrandung.

Ca: 1 Tropfen der Probelösung wird auf einem Objektträger mit HCl angesäuert, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit ammoniakalischer Phenollösung behandelt: blaugrüne Färbung.

Mg: 1 Tropfen wird mit NaOH auf Filtrierpapier behandelt, nachher mit Weinsäure und mit alkoholischer Chinalizarinlösung getüpfelt. Nach dem Trocknen entsteht mit verdünnter HCl ein blauer Fleck. Eine Tüpfelprobe mit Dehydrothio-p-toluidinsulfonsäure gibt eine orangerote Färbung.

Na: 3 Tropfen der Lösung werden auf einem Uhrglas mit 2 Tropfen NH_3 und 2 Tropfen $(NH_4)_2CO_3$ versetzt und filtriert. Auf schwarzes Filtrierpapier wird 1 Tropfen Kalium-Cäsium-Wismutnitrit-Reagens gebracht und mit der Probeflüssigkeit getüpfelt; gelber Fleck. Auf einem gefirnißten Objektträger entsteht mit Zinkuranylacetat ein blaßgelber Niederschlag.

K: Tüpfelprobe auf schwarzem Filtrierpapier mit Natriumwismutthiosulfat: gelber Fleck.

II. Gang der Tüpfelanalyse nach K. Heller und P. Krumholz[1]).

Die Autoren verwenden Tropfreaktionen zur Auffindung der Bestandteile innerhalb der bekannten Gruppen des systematischen Analysenganges. Es ist deshalb eine vorhergehende Trennung des Gemisches durch Fällen mit HCl, H_2S und $(NH_4)_2S$ notwendig. Die erforderlichen Operationen können mit kleinen Substanzmengen unter Zuhilfenahme der Zentrifuge in kürzester Zeit bewerkstelligt werden. Die Identifizierung der einzelnen Ionen wird nicht nur durch Tüpfelreaktionen auf Papier, sondern auch auf Porzellan-Tüpfelplatten ausgeführt.

Kationen der HCl-Gruppe. Silber. Das durch Fällung mit HCl erhaltene Gemisch von Silber-, Mercuro- und Bleichlorid wird mit einer

---

1) K. Heller und P. Krumholz, Mikrochemie 7, 213. 1929. Nach Übereinkommen mit den Autoren wurden deren Angaben an einigen Stellen ergänzt und vervollständigt.

5proz. KOH-Lösung übergossen und 1 Tropfen des Filtrates auf der Tüpfelplatte mit einem Tropfen einer alkoholischen Lösung von p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin versetzt. Bei Anwesenheit von Silber entsteht eine Rotfärbung (vgl. S. 125).

Kationen der H_2S-Gruppe. Der Sulfidniederschlag wird mit gelbem Ammonsulfid behandelt (Rückstand I, Lösung I). Rückstand I wird mit HNO_3 (1,2) behandelt (Rückstand II, Lösung II); Lösung II wird mit Wasser verdünnt und darin Cu, Pb, Bi, Cd nachgewiesen.

Kupfer. 1 Tropfen der Lösung II wird auf der Tüpfelplatte mit je einem Tropfen 1proz. Zinkacetatlösung und einer Lösung von $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$ versetzt. Bei Anwesenheit von Kupfer ist der Niederschlag violett gefärbt (vgl. S. 152).

Blei. Die Autoren geben keine Reaktion auf Blei an. Der eindeutige Nachweis von Blei kann so geführt werden, daß einige Tropfen der Lösung II mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure in einem Mikrotiegel bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen erwärmt und nach dem Erkalten mit Wasser versetzt werden; ein weißer Niederschlag zeigt Blei an; wenn man den Tiegelinhalt in ein Spitzröhrchen abgießt, sind auch kleine $PbSO_4$-Mengen zu erkennen[1]).

Wismut. 1 Tropfen der Lösung II wird auf der Tüpfelplatte mit einem Tropfen gesättigter Bleichloridlösung und 2 Tropfen einer Mischung gleicher Teile einer 5proz. $SnCl_2$-Lösung in 0,5n-HCl und 25proz. NaOH versetzt. Enthält die Lösung Kupfer, so wird vor dem Zusatz des Stannits je 1 Tropfen 2n-NaOH und 5proz. KCN zugefügt. Bei größeren Wismutmengen entsteht sofort ein schwarzer Niederschlag, bei kleinen erst nach einigen Minuten. In diesem Falle wird zweckmäßig ein Kontrollversuch angestellt (vgl. S. 144).

Cadmium. Lösung II wird mit Ammoniak gefällt, 1 Tropfen des Filtrates auf der Tüpfelplatte mit je einem Tropfen 10proz. NaOH, 10proz. KCN- und 0,1proz. alkoholischer Dinitrodiphenylcarbazidlösung und hierauf mit 3—4 Tropfen Formaldehyd versetzt. Bei Anwesenheit von Cd entsteht ein blauer Niederschlag oder eine ebensolche Färbung, welche mit einem mit NH_3 angesetzten Blindversuch verglichen wird (vgl. S. 160).

Quecksilber. Niederschlag II wird in H_2O_2+HCl gelöst, 1 Tropfen der Lösung auf der Tüpfelplatte mit einem Tropfen alkoholischer

[1]) An dieser Stelle dürfte auch der Bleinachweis mittels Dithizon (vgl. S. 140) vorteilhaft sein.

p-Dimethylaminobenzylidenrhodaninlösung und festem Natriumacetat versetzt. Eine Rotfärbung zeigt Quecksilber an (vgl. S. 132).

Lösung I wird mit HCl angesäuert, der Niederschlag der sauren Sulfide mit HCl (1:1) behandelt: (Lösung III), Rückstand III.

Antimon. 1 Tropfen der mit Wasser verdünnten Lösung III wird auf Filtrierpapier gebracht, mit Phosphormolybdänsäure angetüpfelt und gedämpft. Eine Blaufärbung zeigt Antimon an (vgl. S. 167).

Zinn. Die Lösung III wird mit Mg reduziert und 1 Tropfen auf Ammonphosphormolybdatpapier (vgl. S. 170) gebracht. Bei Anwesenheit von Zinn entsteht eine Blaufärbung.

Arsen. Da bezüglich des Arsennachweises von den Autoren keine näheren Angaben gemacht werden, sei auf die auf S. 162 angeführte Arsenreaktion verwiesen.

Kationen der $(NH_4)_2S$-Gruppe. Der Niederschlag der Sulfide wird in verdünnter $HCl + H_2O_2$ gelöst.

Nickel. 1 Tropfen der Probelösung wird auf der Tüpfelplatte mit je einem Tropfen 3proz. H_2O_2 und gesättigten Natriumtartrats sowie 2 Tropfen gesättigten Natriumcarbonats und einem Tropfen Dimethylglyoxim versetzt. Bei Anwesenheit von Nickel entsteht ein roter Niederschlag, welcher an den Rand der Flüssigkeit wandert.

Kobalt. Auf Filtrierpapier wird je 1 Tropfen Natriumphosphat, Probelösung und α-Nitroso-β-naphthol gebracht, über Ammoniak gehalten und mit 2n-H_2SO_4 angetüpfelt. Eine beständige Braunfärbung zeigt Kobalt an.

Eisen. Auf der Tüpfelplatte wird 1 Tropfen der Lösung mit einem Tropfen 1proz. KCNS versetzt. Bei Anwesenheit von Eisen entsteht eine Rotfärbung.

Chrom. Auf der Tüpfelplatte wird 1 Tropfen der Probelösung mit einem Tropfen Bromwasser und 2—3 Tropfen 2n-NaOH verrührt, ein Kriställchen Phenol, 1 Tropfen 1proz. alkoholisches Diphenylcarbazid und tropfenweise 2n-H_2SO_4 bis zum Verschwinden der durch alkalisches Diphenylcarbazid hervorgerufenen Rotfärbung zugefügt. Bei Anwesenheit von Chrom bleibt eine violette Färbung bestehen (vgl. S. 206).

Mangan. Auf Filtrierpapier wird ein Tropfen der Probelösung aufgebracht und mit je einem Tropfen tartrathaltiger KOH und Benzidin angetüpfelt. Eine Blaufärbung zeigt Mangan an (vgl. S. 211).

Die Lösung der Sulfide wird mit einem Überschuß an 2n-NaOH versetzt und das Filtrat auf Zn und Al geprüft.

Zink. Auf der Tüpfelplatte wird 1 Tropfen der Lösung mit 10proz. Essigsäure bis zur sauren Reaktion versetzt und hierauf mit einem Tropfen einer 0,1proz. Kupfersulfatlösung und mit einer Lösung von 8 g $HgCl_2$ und 9 g NH_4CNS in 100 cm^3 Wasser versetzt. Bei Anwesenheit von Zink erscheint eine violette Fällung.

Aluminium. Auf der Tüpfelplatte wird 1 Tropfen der Lösung mit einem Tropfen einer $^1/_2$proz. Lösung von Alizarinsulfosäure und mit 2n-Essigsäure bis zum Verschwinden der Violettfärbung versetzt und ein weiterer Tropfen Essigsäure zugegeben. Eine bleibende Rotfärbung zeigt Aluminium an.

Tüpfelreaktionen auf Alkalien und Erdalkalien werden von den Autoren nicht angegeben.

III. Gang der Analyse nach P. Krumholz[1]).

(Auffindung von Hg, Bi, Pb, Cu, Cd, As, Sb, Sn, Co, Ni, Fe, Cr, Mn, Al, Zn in einem Gemenge.)

Etwa 20—50 mg der festen Probe werden mit 0,5 cm^3 konzentrierter Salzsäure und 2 cm^3 Bromwasser erhitzt, auf ca. 0,5 cm^3 eingeengt, mit 2 cm^3 Wasser verdünnt und von etwa Ungelöstem abfiltriert bzw. zentrifugiert.

Mit der Lösung werden unmittelbar folgende Reaktionen ausgeführt:

Quecksilber: Auf der Tüpfelplatte wird 1 Tropfen der Lösung mit 5 Tropfen 10proz. Natriumphosphat verrührt und 1 Tropfen Dimethylaminobenzylidenrhodanin zugefügt: Rotfärbung (vgl. S. 160).

Wismut: Auf der Tüpfelplatte wird 1 Tropfen der Lösung mit je einem Tropfen 5proz. Seignettesalz und 1proz. Bleiacetatlösung und 3—5 Tropfen Natriumstannit (gleiche Volumina 5proz. Zinnchlorür in 5proz. Salzsäure und 25proz. Natronlauge) versetzt: Braunfärbung bis Schwarzfärbung (vgl. S. 144). Bei kleinen Wismutmengen Anstellung eines Blindversuches.

Ist Quecksilber zugegen, wird 1 Tropfen der Lösung im Mikrotiegel abgeglüht, in 2n-Salzsäure gelöst und wie oben geprüft.

Arsen: In einem Mikrotiegel wird 1 Tropfen der Lösung mit 3 Tropfen konzentrierter Salzsäure und etwas Zinnchlorür versetzt und erwärmt: Braunfärbung (vgl. S. 162).

Ist Quecksilber anwesend, so wird mit einem Tropfen Wasserstoffperoxyd und Ammoniak versetzt, etwas Magnesiumsulfat zugesetzt, zur Trockene gedampft, abgeglüht und wie oben behandelt.

---

[1]) Nach unveröffentlichten Untersuchungen.

Nickel: Auf der Tüpfelplatte wird 1 Tropfen der Lösung mit je einem Tropfen Wasserstoffperoxyd, 5proz. Seignettesalz, Dimethylglyoxim und Natriumcarbonat versetzt: Roter Niederschlag (vgl. S. 197).

Eisen: Auf der Tüpfelplatte wird 1 Tropfen der Probelösung mit einem Tropfen Kaliumrhodanid versetzt: Rotfärbung (vgl. S. 203).

Chrom: Auf der Tüpfelplatte wird 1 Tropfen der Lösung mit je einem Tropfen 2n-Natronlauge, Bromwasser und Phenolwasser versetzt, mit 2 Tropfen 2n-Salzsäure angesäuert und 1 Tropfen Diphenylcarbazid zugefügt: Violettfärbung (vgl. S. 206).

Mangan: Auf Filtrierpapier wird je 1 Tropfen Seignettesalz, Probelösung und Natronlauge gebracht und mit essigsaurer Benzidinlösung angetüpfelt: Blaufärbung (vgl. S. 211).

Zinn: In einer Mikroeprouvette werden 2 Tropfen der Lösung mit 3 Tropfen konzentrierter Salzsäure und etwas Zink (in Spänen) versetzt, 1 Minute gekocht, durch ein Jenaer Filterrohr auf die Tüpfelplatte filtriert und mit Kakothelin versetzt: Violettfärbung (vgl. S. 173).

Der Rest der Lösung wird mit 25proz. Natronlauge bis zur bleibenden Fällung versetzt, noch weitere 5—6 Tropfen der Lauge hinzugefügt, 1 Minute gekocht, abgekühlt und zentrifugiert. Die Lösung wird auf Zink, Aluminium und Blei untersucht.

Zink: Auf der Tüpfelplatte werden je 2 Tropfen Kaliumferrocyanid und Diäthylanilinlösung vermischt und 1 Tropfen Probelösung zugefügt: Braunfärbung, evtl. erst nach längerem Stehen. Blindversuch (vgl. S. 215).

Aluminium: Auf einer schwarzen Tüpfelplatte wird 1 Tropfen der Lösung mit 3 Tropfen 2n-Essigsäure und einem Tropfen Morinlösung versetzt: Grüne Fluorescenz neben Blindversuch mit 2n-Natronlauge (vgl. S. 218).

Blei: Auf der Tüpfelplatte werden einige Tropfen der Lösung zwecks Maskierung eventuell in Lösung gegangenen Kupfers mit einem Tropfen Kaliumcyanid und hierauf mit einem Tropfen Ammonsulfid versetzt: Braunfärbung.

Der mit Natronlauge erhaltene Niederschlag wird in wenigen Tropfen konzentrierter Salzsäure gelöst, mit überschüssigem Ammoniak versetzt, zentrifugiert und in der Lösung auf Kupfer, Kobalt und Cadmium geprüft.

Kupfer: 1 Tropfen der Lösung wird auf Tüpfelpapier gebracht, schwach erwärmt und mit Benzoinoxim angetüpfelt: Grünfärbung (vgl. S. 148).

Kobalt: Auf der Tüpfelplatte wird 1 Tropfen der Lösung mit 2 Tropfen 2n-Salzsäure, einem Tropfen 10proz. Kaliumjodid und hierauf mit etwas festem Natriumsulfit versetzt, verrührt, 1 Tropfen α-Nitroso-β-naphthol und 2—3 Tropfen Natriumacetat zugefügt: Braunfärbung (vgl. S. 192),

Cadmium: Der Rest der Lösung wird in einer Mikroeprouvette mit einigen Tropfen 10proz. Kaliumcyanid versetzt, zum Sieden erhitzt und 1 Tropfen Ammonsulfid zugefügt: Gelbe Fällung oder Trübung.

IV. Tüpfelanalyse von Legierungen nach K. Heller[1]).

Von in Salpetersäure löslichen Proben wird eine Einwaage von je 0,01 g mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit etwa 2n-Salpetersäure aufgenommen, filtriert und gewaschen (Lösung I, Rückstand I). Durch Salpetersäure nicht angreifbare Legierungen werden in Bromsalzsäure aufgelöst und die Lösung mit HNO_3 abgeraucht.

Rückstand I wird auf Sn und Sb geprüft, indem man einige Tropfen konzentrierter Salzsäure auf das Filter bringt und in 1—2 Tropfen des Filtrates Sb nachweist. Das übrige Filtrat und der Rückstand werden mit Zink behandelt und auf Sn geprüft.

Von der Lösung I wird 1 Tropfen auf Ag geprüft, der Rest nach Zusatz einiger Tropfen H_2SO_4 bis zum Auftreten weißer Dämpfe abgeraucht, mit ca. 2 cm^3 Wasser aufgenommen, filtriert und gewaschen (Niederschlag II, Lösung II). Der Niederschlag wird mit konzentrierter Kalilauge übergossen und im Filtrat Pb nachgewiesen.

In Lösung II leitet man H_2S ein und trennt die sauren Sulfide (Niederschlag III) von der Lösung III. Niederschlag III wird in heißer 2n-HNO_3 gelöst und das klare Filtrat auf Cu, Bi und Cd geprüft.

Lösung III oxydiert man mit Brom, dessen Überschuß beim Einengen auf ca. 2 cm^3 verjagt wird, prüft auf Fe, Ni, Co, Cr und Mn mittels der angegebenen Tüpfelreaktionen und versetzt den Rest der Lösung mit 2n-KOH. Im eingeengten Filtrat wird Al und Zn nachgewiesen.

Die im eingeschlagenen Gang angewandte Trennung mit Kalilauge bedingt durch das nachfolgende Ansäuern einen großen Gehalt an Alkalisalzen, welche die Empfindlichkeit der Nachweise sowohl auf der Tüpfelplatte als auch am Papier herabsetzen.

---

[1]) K. Heller, Mikrochemie 8, 33. 1930.

Prozente:

Nr.	Einwaage in mg	Ag	Pb	Sn	Sb	Cu	Cd	Bi	Fe	Al	Cr	Co	Ni	Mn	Zn	Sonstige Bestandteile
1	10		63	17	13	7,5										
2	10		64	13	21	1,8										
3	10								33		62					C, Si, S, P
4	10								22					77		C, Si, S, P
5	10		14	75	7	3,3			0							
6	10			100												
7	10								16					83		C, Si, S, P
8	10					64							13		23	
9	10		26	13			12	49								
10	10					99,9										
11	10			7		86			1				2,1		4	P
12	10		2	81	11	6			0,1						0	
13	10		76	10	12				0,1						0,6	
14	10					0,04			32		67			(0,06)		C, Si, S, P
15	10								28		72			(0,1)		C, Si, S, P
16	10								96				3,5			C, Si, S, P
17	10								99					(0,6)		C, Si, S, P
18	10		0			66			0				10		24	
19	10								95					3,5		C, Si, S, P
20	10	0,8	99													
21	10								95		1		0,5	(0,5)		C, Si, S, P
22	10		62	36	1,3	0,9									0	
23	10		0,7	21		78			0,2							
24	10		3,8	15	0	78			0,3	0					3,4	
25	10		0,2	11		87			1,3		0				(0,8)	
26	10		0,6	2,2	(0,3)	95			0,3						1,6	
27	10		0,3		99,6	0,08			(0,2)							
28	10					61			0,4				15	(0,2)	24	
29	10		1,2				(0,3)		0						98	
30	20		1,2	0			(0,3)		0						98	
31	10		0,9				(0,5)		0						98	
32	20		0,9				0,5		0						98	
33	10		0,5	22		77			0,8							
34	10				0				94		1,1		3,4	(0,5)		C, Si, S, P
35	10		50	(0,1)					0	10					40	
36	10		(0,6)			54			7				2,1		36	
37	10		0,7	1,4		62			1,5						(35)	
38	10		2,5	5,6		0,2				16					75	
39	10		2,6	(8,9)	0,9	82			0,5						4,8	
40	10		3,7	5,9	0,7	84			0,6				0,4		4	P
41	10		12	6,7		79			0,4						2,1	

(Fortsetzung.)

Nr.	Einwaage in mg	Ag	Pb	Sn	Sb	Cu	Cd	Bi	Fe	Al	Cr	Co	Ni	Mn	Zn	Sonstige Bestandteile
42	10		0,6			63			0,5						36	
43	10		0,9	22	(0,7)	68			0,1	0,9			4,7			
44	10		3,2	12	0,5	81			4,2						0,6	
45	10		1,1	(0,1)		58			0,2				(0,07)		40	
46	50		1,1	0,1		58			0,2				0,07		40	
47	10		1,9	81	10	5,8			0,1							
48	10		0,7	1,4		69			0,2				0,4		29	
49	10		5,7	5,6		79			4,5				4,4	0,9	1,2	
50	10		(0,03)	(0,15)	(0,2)	99							0,27			As
51	50		0,03	0,15	0,2	99							0,27			As

Die einzelnen Kationen lassen sich durch nachstehende Reaktionen erkennen:

Silber: Nachweis mittels p-Diaminobenzylidenrhodanin auf der Tüpfelplatte.

Blei: Nachweis mit Benzidin auf der Tüpfelplatte.

Zinn: Nachweis auf Ammonphosphormolybdatpapier.

Antimon: Nachweis auf Phosphormolybdänsäurepapier.

Kupfer: Nachweis durch Bildung von unl. Kupfer-Zinkquecksilberrhodanid auf der Tüpfelplatte.

Cadmium: Nachweis mit Dinitrodiphenylcarbazid auf der Tüpfelplatte.

Wismut: Nachweis mit alkalischer Stannitlösung und Bleisalzen auf der Tüpfelplatte.

Eisen: Nachweis mit Kaliumrhodanid auf der Tüpfelplatte.

Chrom: Nachweis mit Diphenylcarbazid (nach Überführung in Chromat) auf der Tüpfelplatte.

Kobalt: Nachweis mit α-Nitroso-β-naphthol auf Filtrierpapier.

Nickel: Nachweis mit Dimethylglyoxim auf der Tüpfelplatte.

Mangan: Nachweis mit Benzidin auf der Tüpfelplatte; zu einem Tropfen Lösung Zusatz je eines Tropfens gesättigter Natriumtartratlösung, Kalilauge und Benzidin.

Zink: Nachweis durch Bildung von Zink-Kupfer-Quecksilberrhodanid auf der Tüpfelplatte.

Aluminium: Nachweis mittels Alizarinsulfosäure auf der Tüpfelplatte.

In der vorstehenden Tabelle sind die Bestandteile der von K. Heller untersuchten Legierungen nach Art und Prozentgehalt angeführt.

Bei nicht aufgefundenen Metallen sind die Prozentzahlen eingeklammert. „0“ bedeutet, daß ein Metall aufgefunden wurde, das nicht als Bestandteil der Legierung verzeichnet war. Nach den Angaben von K. HELLER sind die Legierungsanalysen mit dem 50. Teil der für Makroanalysen erforderlichen Menge in $^1/_4$ der hierzu benötigten Zeit ausführbar.

V. Anwendung von Tüpfelreaktionen zur Aufsuchung von Anionen in einem Gemisch[1]).

Durch Fällung mit Zinknitrat lassen sich die Anionen in zwei Gruppen teilen; sowohl im Niederschlag als auch im Filtrat werden dann Tüpfelreaktionen auf bestimmte Anionen ausgeführt.

Sofern nicht von vornherein Alkalisalze vorliegen, kocht man die zu prüfende Substanz mit Natriumcarbonat oder schließt mit Natriumkaliumcarbonat auf, um Schwermetalle als Carbonate zurückzuhalten. Nach Filtration wird etwa vorhandenes Ammoniumion durch Kochen mit Natriumhydroxyd entfernt und Salpetersäure hinzugefügt ohne zu neutralisieren (hierbei wird auch CuO ausgefällt, falls eine durch komplexes Kupfercarbonat blaugefärbte Sodalösung vorgelegen war); dann wird Zinknitrat in konzentrierter Lösung oder in fester Form zugesetzt, erwärmt und filtriert. Man erhält

a) einen Niederschlag der Zinksalze von S'', SO_3'', PO_4''', BO_3''', F', $[Fe(CN)_6]''''$, $[Fe(CN)_6]'''$, CN', VdO_4''', MoO_4'' und WO_4''.

b) eine Lösung, enthaltend die Zinksalze von CNS', Cl', Br', J', ClO_3', SO_4'', S_2O_3'', SO_3'' und NO_2'.

Man bringt geringe Mengen des gut gewaschenen Niederschlages auf Filtrierpapier und tüpfelt der Reihe nach mit:

1. Saurer Bleinitratlösung: gelbbraune Färbung deutet auf S''.
2. Nitroprussidnatriumlösung: himbeerrote Färbung deutet auf SO_3''.
3. Saurer Ferrosalzlösung: Blaugrünfärbung deutet auf $Fe(CN_6)'''$.
4. Saurer Ferrisalzlösung: Blaufärbung deutet auf $Fe(CN_6)''''$.
5. Zinnchlorürlösung: Gelb- bis Braunfärbung deutet auf MoO_4'' oder WO_4''.
6. Essigsaurer Diphenylcarbazidlösung: Violettfärbung deutet auf MoO_4''.
7. Ammonmolybdat, Benzidin und Ammoniak: Blaufärbung deutet auf PO_4'''.

[1]) Vgl. F. FEIGL, Z. anal. Ch. 57, 135. 1918.

8. Eine Probe wird auf Curcumapapier mit HCl versetzt; beim Trocknen Rötung, die beim Tüpfeln mit KOH schmutzig blau wird, deutet auf BO_3'''.

9. Falls kein Sulfid und Sulfition vorhanden ist, tüpfelt man mit Mercuronitrat: Schwärzung deutet auf CN'; ist Sulfid oder Sulfit zugegen, so kann bei Abwesenheit von komplexen Eisencyaniden nach S. 271 vorgegangen werden.

10. Eine kleine Menge des Niederschlages wird auf einer Tüpfelplatte mit $BaCl_2$ verrührt und 1 Tropfen einer salzsauren Zirkon-Alizarinlösung zugesetzt; nach kurzer Zeit auftretender Farbumschlag von rot nach gelb deutet auf F'.

Von der Lösung b) werden mit je einem Tropfen folgende Tüpfelreaktionen auf Filtrierpapier bzw. auf der Tüpfelplatte ausgeführt:

1. Mit saurer Ferrichloridlösung: Rotfärbung deutet auf CNS'.
2. Mit Diphenylcarbazid in schwefelsaurer Lösung: Violettfärbung deutet auf CrO_4''.
3. Mit Bariumrhodizonat: Entfärbung des roten Fleckes deutet auf SO_4''.
4. Mit Anilinsulfat und konzentrierter Schwefelsäure: Blaufärbung deutet auf ClO_3'.
5. Mit Bromwasser, Phenol, KJ und Stärke: Blaufärbung deutet auf J'.
6. Ein Tropfen der Lösung nach S. 256 mit Fuchsin auf Br'.
7. Ein Teil der Lösung wird in der Siedehitze mit $Pb(NO_3)_2$ gefällt und der Niederschlag mit $AgNO_3$ angetüpfelt: Braunfärbung deutet auf S_2O_3''.

VI. Auffindung der Bestandteile eines „unlöslichen Rückstandes“[1]).

Bei einer Reihe von festen Stoffen muß bekanntlich damit gerechnet werden, daß sie bei Anwendung der üblichen Lösungsmittel (Wasser, verdünnter Säuren und Königswasser) mehr oder weniger unverändert bleiben. Für die Auffindung der Bestandteile von derartigen unlöslichen Rückständen ist im allgemeinen das Verfahren üblich, sie durch besondere Aufschlußmittel in solche Verbindungen überzuführen, die mit den gebräuchlichen Lösungsmitteln (Wasser, Säuren und Laugen) in Lösung gebracht werden können[2]), wonach dann eine Identifizierung keine Schwierigkeiten mehr bereitet.

---

[1]) Nach Versuchen mit Herrn E. Leinweber.

[2]) Vgl. hierzu: W. Böttger, Qualit. Analyse. 4. bis 7. Aufl. 1925, S. 532 ff.; Th. W. Fresenius, Anleitung zur qualit. chem. Analyse. 17. Aufl. 1919, S. 605.

Mit Hilfe von Tüpfelreaktionen lassen sich unter Verwendung von wenig Probematerial gewisse Bestandteile eines unlöslichen Rückstandes leicht und schnell auffinden. Zur Identifizierung der im nachfolgenden angeführten Verbindungen in einem Gemenge (von jedem Bestandteil 0,01 g Mol) genügte jeweils 1 mg.

Siliciumdioxyd: Nach Aufschluß mit Kaliumnatriumcarbonat mittels der Molybdat-Benzidinreaktion (vgl. S. 310).

Metazinnsäure: Nach Aufschluß mit Kaliumcyanid mittels der Kakothelin-Reaktion (vgl S. 173).

Eisenoxyd: Nach Aufschluß mit Kaliumhydrosulfat mittels der Rhodanidreaktion (vgl. S. 203).

Aluminiumoxyd: Nach Aufschluß mit Kaliumhydrosulfat mittels der Morinreaktion (vgl. S. 218).

Chromtrioxyd: Nach Aufschluß mit Natriumperoxyd und Natriumcarbonat mittels der Diphenylcarbazidreaktion (vgl. S. 206).

Silberjodid: Nach Auflösung in Kaliumcyanid mittels der p-Dimethylaminobenzylidenreaktion (vgl. S. 125).

Wolframtrioxyd: Durch direktes Antüpfeln mit Zinnchlorür (vgl. S. 178).

Bleisulfat: Auf einem Uhrglas wird etwa 1 mg der Probe mit 0,5 cm^3 einer warmen Mischung von Essigsäure und Ammonacetat verrührt, wodurch Bleisulfat unter Bildung von nur wenig dissoziiertem Bleiacetat[1]) in Lösung geht. Wird in die auf dem Uhrglas befindliche Suspension ein Streifchen Filtrierpapier eingehängt, so steigt das Bleisalz infolge der Kapillaritätswirkung des Papieres mit dem Lösungsmittel in den Fasern des Papieres empor und kann nach Antüpfeln mit Schwefelwasserstoffwasser oder Ammonsulfid an der Bildung von Bleisulfid erkannt werden.

Erdalkalisulfate: Ist in einem unlöslichen Rückstand kein Blei nachweisbar, dann macht ein Sulfatgehalt die Anwesenheit von Bariumsulfat (bzw. Strontiumsulfat) wahrscheinlich. Auf Sulfat kann nach erfolgtem reduzierenden Schmelzen durch die Jodazidreaktion nach S. 291 geprüft werden. Um auf Erdalkalisulfate zu prüfen, kann man auch folgendermaßen vorgehen: Eine kleine Menge der zu untersuchenden Probe wird mit der 3- bis 4fachen Menge Kaliumnatriumcarbonat ver-

[1]) Vgl. W. Böttger, Qualit. Analyse. 4. bis 7. Aufl. 1925, S. 216; möglicherweise bilden sich hierbei analog wie bei der Auflösung von Bleisulfat in einer ammoniakalischen Lösung von Ammontartrat komplexe Bleiacetate. Vgl. hierzu auch L. Kahlenberg, Z. physikal. Ch. 17, 577. 1895.

mischt und in der Öse eines Platindrahtes aufgeschmolzen. Die Schmelze wird in einem Spitzröhrchen mit Wasser erwärmt und zentrifugiert; nach Abgießen der Lösung wird der Rückstand in verdünnter Salzsäure gelöst und durch die Flammenreaktion auf Erdalkalien geprüft.

6. Anwendung von Tüpfelreaktionen für Reinheitsprüfungen und technische Proben.

1. Nachweis von Kupferspuren in Legierungen[1]).

Der auf S. 154 beschriebene, sehr empfindliche Tüpfelnachweis von Kupfer mittels Rubeanwasserstoffsäure unter Zuhilfenahme kapillarer Trennungswirkungen des Papiers ist auch für die qualitativeAnalyse von Legierungen verwendbar.

Ausführung. Von dem zu untersuchenden Material werden wenige Stäubchen in der Tüpfeleprouvette nach F. PAVELKA[2]) in 2 Tropfen verdünnter Salpetersäure gelöst; bei Goldlegierungen sind 2 Tropfen Königswasser zu verwenden. Nach erfolgter Lösung wird eingedampft und der Trockenrückstand in einigen Tropfen verdünnter Essigsäure unter gelinder Erwärmung aufgenommen. Durch Neigen der Tropfeprouvette wird 1 Tropfen der essigsauren Lösung auf Tüpfelpapier gebracht, das mit einer gesättigten alkoholischen Lösung von Rubeanwasserstoffsäure imprägniert ist. Bei Abwesenheit anderer mit Rubeanwasserstoff reagierender Metalle entsteht je nach der Kupfermenge ein schwarzer bzw. olivgrüner Kreis oder Ring von Kupferrubeanat.

War in der Lösung auch Nickel enthalten, so entsteht, durch einen weißen Ring getrennt, um den Kupferfleck ein violetter Ring von Nickelrubeanat (vgl. S. 155).

Bei Anwesenheit von Silber oder Gold entsteht ein brauner Zentralkreis (von Silber- bzw. Goldverbindungen der Rubeanwasserstoffsäure herrührend), umgeben von einem dünnen Ring von Kupferrubeanat. Die Bildung von Silber- bzw. Goldverbindungen des Rubeanwasserstoffs, welche die Erkennung kleiner Mengen von Kupfer beeinträchtigt, kann völlig verhindert werden, wenn man vor Anstellung der Tüpfelreaktion zur essigsauren Lösung unter Erwärmung einige Kriställchen Kaliumbromid bzw. Kaliumnitrit oder Wasserstoff-

[1]) F. FEIGL und H. J. KAPULITZAS, Mikrochemie 8, 242, 1930.
[2]) Vgl. S. 116.

superoxyd zusetzt; dadurch wird das Silber in AgBr oder $H[AgBr_2]$ übergeführt und das Gold zu Metall reduziert.

Die Abbildungen auf Farbtafel II zeigen den Ausfall des Kupfernachweises in Legierungen.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß der von F. L. HAHN und G. LEIMBACH[1]) beschriebene katalytische Kupfernachweis (vgl. S. 147) aller Voraussicht nach zur Erkennung minimaler Mengen von Kupfer in Legierungen und Reinmetallen auch in Form einer Tropfenreaktion verwendet werden könnte.

2. Nachweis von Vernickelungen und Nickel in Legierungen.

Die schnelle Erkennung eines Nickelgehaltes gelingt durch Anwendung der TSCHUGAEFFschen Dimethylglyoximreaktion (vgl. S. 195).

Ausführung. Auf den zu untersuchenden Gegenstand werden 1—2 Tropfen konzentrierter Salzsäure oder Salpetersäure aufgebracht und 1—2 Minuten einwirken gelassen; hierauf wird die Lösung von einem Streifchen Filtrierpapier aufgenommen, zwecks Neutralisierung überschüssiger Säure über ein Schälchen mit Ammoniak gehalten, 1 Tropfen Essigsäure aufgebracht und mit einem Tropfen gesättigter Lösung von Dimethylglyoxim in Alkohol angetüpfelt[2]).

Eine andere Art der Prüfung auf Nickel in Legierungen besteht darin, nach Entfettung der Oberfläche mittels Äther 1 Tropfen einer Lösung von 0,5 g Dimethylglyoxim in 5 cm^3 98proz. Alkohol und 5 cm^3 Ammoniak aufzubringen. Bei Anwesenheit von Nickel entsteht ein rosa Fleck von Nickeldimethylglyoxim, welches sich durch Abwischen mit Filtrierpapier deutlicher sichtbar machen läßt. Empfindlicher wird die Reaktion, wenn man die betreffende Stelle vor der Behandlung mit dem Reagens der Einwirkung der oxydierenden Flamme (Anblasen mit der Lötrohrflamme) aussetzt[3]).

3. Nachweis von Nickelspuren in Kobaltsalzen[4]).

Der vorstehend angeführte Nachweis von Nickel mittels Dimethylglyoxim ist zwar für dieses Element spezifisch und sehr empfindlich, er versagt aber, wenn es sich darum handelt, in ammoniakalischer oder essigsaurer Lösung kleine Nickelmengen neben viel Kobalt zu erkennen. Ursache hierfür ist, daß auch Kobaltionen mit Dimethylglyoxim unter

[1]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 3870. 1922.
[2]) A. BIANCHI und E. DI NOLA, Chem. Ztrblt. **1910** II 913.
[3]) V. FORTINI, Ch. Ztg. 36, 1461. 1912.
[4]) F. FEIGL und H. J. KAPULITZAS, Mikrochemie, EMICH-Festschrift **1930**, S. 128.

Bildung löslicher brauner Komplexverbindungen des zwei- und dreiwertigen Kobalts reagieren; dadurch wird Dimethylglyoxim vom Kobalt verbraucht und kommt nicht mit Nickel zur Umsetzung, auch ist in den so entstandenen oft tiefbraunen Lösungen die Erkennung kleiner Niederschlagsmengen von Nickeldimethylglyoxim erschwert. Schließlich ist auch Nickeldimethylglyoxim in der Lösung der Kobaltdimethylglyoximverbindung sehr merklich löslich. Aus diesen Gründen war bisher weder die Erkennung noch die Bestimmung von Nickel in Kobaltsalzen mittels Dimethylglyoxim in ammoniakalischer oder essigsaurer Lösung möglich, wenn das Verhältnis Nickel zu Kobalt bei einer Nickelmenge = 0,00003 g größer als 1:100 ist.

Durch einen einfachen Kunstgriff gelingt es aber, die angeführten Schwierigkeiten zu umgehen und Nickel neben beliebigen Mengen Kobalt zu erkennen. Das anzuwendende und auch als Tüpfelreaktion durchführbare Verfahren besteht darin, vorerst das Kobalt und Nickel durch Zusatz von Kaliumcyanid und Wasserstoffsuperoxyd in die komplexen Cyanide $K_2[Ni(CN)_4]$ und $K_3[Co(CN)_6]$ überzuführen und dann nach Zugabe von Formaldehyd die Dimethylglyoximreaktion auszuführen. Durch Formaldehyd wird nämlich das komplexe $[Co(CN)_6]'''$-Ion nicht verändert und es bleibt demnach das Kobalt in einer gegen Dimethylglyoxim resistenten Verbindungsform erhalten; hingegen wird der $K_2[Ni(CN)_4]$-Komplex durch Formaldehyd unter Bildung der Kaliumverbindung des Glykolsäurenitrils[1]) zu Nickelcyanid zerlegt, welches mit Dimethylglyoxim prompt reagiert.

Die dem Nachweis von Nickelspuren in Kobaltsalzen zugrundeliegenden chemischen Umsetzungen sind:

$$\left.\begin{aligned} Co^{\cdot\cdot} + 2\,CN' &= Co(CN)_2 \\ Co(CN)_2 + 4\,KCN &= K_4[Co(CN)_6] \\ 2\,K_4[Co(CN)_4] + H_2O_2 &= 2\,K_3[Co(CN)_6] + 2\,KOH \\ Ni^{\cdot\cdot} + 2\,CN' &= Ni(CN)_2 \\ Ni(CN)_2 + 2\,KCN &= K_2[Ni(CN)_4] \end{aligned}\right\} \text{Überführung von Nickel und Kobalt in komplexe lösliche Cyanverbindungen.}$$

$$K_2[Ni(CN)_4] + 2\,CH_2O = Ni(CN)_2 + 2\,CH_2\!\begin{array}{l} \diagup OK \\ \diagdown CN \end{array}$$

{ Kaliumsalz des Glykolsäurenitrils[2]). { Zerlegung des komplexen Nickelsalzes durch Formaldehyd.

$$Ni(CN)_2 + 2\,C_4H_8N_2O_2 = Ni(C_4H_7N_2O_2)_2 + 2\,HCN$$

{ Nickeldimethylglyoximfällung

[1]) Nach G. ROMIJN (Z. anal. Ch. **36**, 18. 1897) entsteht bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Kaliumcyanid die Kaliumverbindung des Glykolsäurenitrils, welche nach L. KOHN (Mtsh. Ch. **20**, 903. 1899; vgl. hierzu auch E. SCHULEK, Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 732. 1925) bei Überschuß von Formaldehyd gemäß $CH_2(OK)CN + 2\,H_2O = NH_3 + CH_2(OH)COOK$ schnell hydrolysiert.

Die nachstehende Ausführungsform berücksichtigt den vollständigen Verlauf obiger Umsetzungen und gestattet die Erkennung von Nickel auch in pro analysi- und anderen Kobaltpräparaten, die bisher für nickelfrei angesehen wurden. Wenn Nickelspuren nachgewiesen werden sollen, dann empfiehlt sich die Anstellung einer Parallelprobe mit einem absolut nickelfreien Kobaltsalz. Über die Darstellung eines solchen siehe unten.

Ausführung. Ein etwa linsengroßes Stück des zu prüfenden, wasserlöslichen Kobaltsalzes (ca. 0,05—0,06 g), sowie eine ebenso große Menge von nickelfreiem Kobaltsalz werden nebeneinander auf der Tüpfelplatte in 1—2 Tropfen Wasser gelöst und dann tropfenweise mit einer konzentrierten Kaliumcyanidlösung unter Umrühren versetzt, bis der zunächst entstandene Niederschlag wieder in Lösung gebracht ist. Dann werden zur Überführung in die Kobaltiverbindung 1—2 Tropfen Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt und unter Umrühren stehen gelassen, bis die Lösung hellgelb (Farbe des $[Co(CN)_6]'''$-Ions) geworden ist, was bereits nach wenigen Minuten erfolgt. Nun wird eine Messerspitze festes Dimethylglyoxim und hernach Formaldehyd (einige Tropfen) zugegeben und umgerührt. Bei Anwesenheit von Nickel färbt sich die Lösung orangerot, bzw. es fällt rotes Nickeldimethylglyoxim aus. Die mit dem nickelfreien Präparat angestellte Parallelprobe bleibt unverändert gelb und gestattet durch Vergleich sehr geringe durch Nickelspuren bedingte Farbunterschiede zu erkennen.

Reagenzien:
1. Gesättigte Kaliumcyanidlösung.
2. 3proz. Wasserstoffperoxydlösung.
3. 40proz. Formaldehydlösung.
4. Festes Dimethylglyoxim.

Darstellung von absolut nickelfreien Kobaltsalzen.

10 g eines „nickelfreien" Kobaltsalzes werden in Wasser gelöst und in der Wärme solange mit einer konzentrierten Kaliumcyanidlösung versetzt, bis der zunächst entstandene Niederschlag wieder gelöst und eine klare grüngelbe Lösung entstanden ist. Hierauf wird zwecks Überführung in $K_3[Co(CN)_6]$ 3proz. Wasserstoffsuperoxyd zugefügt und einige Minuten gekocht. Die Lösung soll honiggelb werden. Tritt die Umsetzung nicht ein, so ist noch Wasserstoffsuperoxyd zuzufügen. Sollte es zur Bildung geringer Niederschlagsmengen kommen, so filtriert man ab und engt das Filtrat so weit ein, bis es dickflüssig wird. Dann wird ein Überschuß von festem Dimethylglyoxim zugesetzt und zu der lauwarmen Lösung unter gutem Umrühren 40proz. Formaldehyd zugefügt. Es fällt nun beim Erkalten Nickeldimethylglyoxim neben festem Dimethylglyoxim aus. Nach 1stündigem Stehen wird filtriert, das nun nickelfreie Filtrat am Sandbad zur Trockene verdampft und unter ständigem Rühren vorsichtig weiter erhitzt, bis die Masse zu verkohlen beginnt und ganz schwarz erscheint. Man läßt ein wenig erkalten, ver-

rührt mit warmem Wasser zu einem Brei, setzt dann konzentrierte Salzsäure hinzu und erwärmt 1—2 Stunden auf dem Wasserbad. Hierauf wird verdünnt und filtriert. Das Filtrat wird aufgehoben. Der Rückstand wird nach dem Trocknen abgeglüht, mit Wasser zu einem Brei verrührt, mit konzentrierter Salzsäure behandelt, nach Verdünnung filtriert und die beiden Filtrate werden dann vereinigt. Aus ihnen läßt sich nun durch Lauge Kobalthydroxyd fällen, welches nach gründlichem Waschen durch Abglühen in das Oxyd und durch Reduktion im Wasserstoffstrom in metallisches Kobalt überführbar ist. Durch Auflösen des gewaschenen Oxyds oder des Metalls in Säure und Auskristallisation lassen sich dann nickelfreie Kobaltsalze herstellen, die zur Anstellung der Parallelversuche (siehe oben) erforderlich sind.

4. Nachweis von Blei in Verzinnungen[1]) und in Emaillen[2]).

Die Oberfläche der zu prüfenden verzinnten Stelle wird zunächst durch Waschen mit Alkohol und Äther fettfrei gemacht, dann 1 Tropfen konzentrierte Salpetersäure oder Eisessig aufgetragen und solange vorsichtig erhitzt, bis die Säure verdampft ist. Auf dem so gebildeten, grauen Fleck, der neben Metazinnsäure auch Bleinitrat bzw. Bleiacetat enthält, wird dann 1 Tropfen einer 5proz. Kaliumjodidlösung aufgebracht, wonach bei Anwesenheit von Blei (bis zu 1%) gelbe Nadeln von Bleijodid entstehen.

Ein feiner, gelblichgrüner Anflug weist lediglich auf das Vorliegen geringer Bleimengen hin, die im Handelszinn stets vorhanden sind.

Bei der Prüfung von Emaillen auf Blei wird mit konzentrierter Salpetersäure betupft, bis zur Verdampfung derselben erhitzt und hierauf mit einem Tropfen 10proz. Kaliumjodidlösung befeuchtet.

5. Nachweis von Zink in Verzinkungen.

Auf die zu prüfende Stelle wird 1 Tropfen einer 2n-Schwefelsäure aufgebracht, ca. 1 Minute einwirken gelassen, und hierauf der Tropfen mit einem mit verd. Kupfersulfatlösung getränkten Filtrierpapier abgetupft. Der Fleck wird nun mit einem Tropfen einer Ammonium-Quecksilberrhodanidlösung angetüpfelt, wobei Zink an der entstehenden Violettfärbung zu erkennen ist (vgl. S. 152).

Sollte der Fleck bei Anwesenheit großer Eisenmengen infolge von Ferrirhodanidbildung rot gefärbt sein, so wird 1 Tropfen Ammoniumfluoridlösung hinzugebracht, wodurch die vom Eisenrhodanid herrührende Färbung zum Verschwinden gebracht wird und der violette Zink-Kupfer-Quecksilberrhodanidfleck dann deutlich hervortritt.

---

[1]) Fordos, C. r. 80, 794. 1875; Chem. Ztrblt. 1875, 378. Botlière, C. r. 80, 961. 1875.
[2]) J. Grünwald, Österr. Ch. Ztg. 14, 271. 1911.

Reagenzien: 1. Kupfersulfatpapier. Quantitatives Filtrierpapier wird mit einer 0,1proz. Kupfersulfatlösung imprägniert und getrocknet.
2. Ammonquecksilberrhodanidlösung (Herstellung vgl. S. 153).

6. Nachweis von Zinn in Verzinnungen und Zinngegenständen.

Auf den zu untersuchenden Gegenstand wird 1 Tropfen konzentrierter Salzsäure aufgebracht und zwecks Beschleunigung der Auflösung des Zinns mit einem Platindraht umgerührt. Das Zinn geht hierbei als Zinn(II)-chlorid in Lösung. Der Tropfen wird mit einem Filtrierpapier aufgenommen und der Fleck mit einer Kakothelinlösung angetüpfelt. Bei Anwesenheit von Zinn entsteht eine Rotfärbung (vgl. S. 173).

7. Nachweis von Zinn in Mineralien[1]).

Durch die auf S. 173 angegebene, sehr empfindliche Reaktion mittels Kakothelin läßt sich Zinn in Mineralien schnell und sicher auf folgende Weise erkennen:

Wenige mg der gepulverten und mit Natriumcarbonat und Kaliumcyanid gemischten Probe werden auf einer Wedekindschen Magnesiarinne oder auf einem Magnesiastäbchen geschmolzen, wobei gemäß $SnO_2 + 2KCN = 2KCNO + Sn$ Reduktion zu metallischem Zinn erfolgt. Die Schmelze wird in wenig heißer konzentrierter Salzsäure gelöst und mit Kakothelin entweder im Proberöhrchen oder auf mit dem Reagens imprägniertem Papier (vgl. S. 173) auf Zinn geprüft.

Der Nachweis wurde bei folgenden Mineralien[2]) angewendet:

Kassiterit (SnO_2) aus Schlaggenwald.
Stannit (Cu_2FeSnS_4) aus Zinnwald sowie aus Cornwall.
Teallit ($PbSnS_2$) aus Santa Rosa, Bolivien.
Kylindrit ($PbSn_6Sb_2S_{21}$) aus Poopó.
Franckeit ($Pb_5Sn_2Sb_2S_{21}$ mit 1,1% Ge) aus Poopó.

8. Nachweis von Molybdän- und Kupferspuren in Wolframerzen[3]).

Die auf S. 176 beschriebene, sehr empfindliche und spezifische Farbreaktion auf Molybdate mit Kaliumxanthogenat gestattet den Nachweis von sehr geringen Molybdängehalten in Wolframsäure oder in Wolfram-

[1]) Nach Versuchen mit Herrn R. Nováček.
[2]) Aus dem Naturhistorischen Staatsmuseum in Wien.
[3]) K. Agte, H. Becker-Rose und G. Heyne, Z. angew. Ch. 38, 1124. 1925.

oxyden (z. B. in dem für die Aufarbeitung zu Wolframsäure wichtigen Scheelit).

Ausführung. Etwa 0,1—0,2 g Wolframsäure werden in einem Tiegelchen in möglichst wenig konzentrierter Natronlauge gelöst, mit einem Tropfen Phosphorsäure angesäuert, wodurch lösliche komplexe Phosphorwolfram- bzw. Molybdänsäuren entstehen und dann einige Kriställchen Kaliumxanthogenat hinzugefügt. Bei Anwesenheit von Molybdaten tritt je nach deren Menge eine Dunkelviolett- bis Rosafärbung auf, die nach einigem Stehen verschwindet.

Kupferspuren lassen sich mittels der auf S. 150 angegebenen Benzidinreaktion nachweisen.

9. Nachweis von Chrom in Gesteinen[1]).

Die auf S. 286 angeführte sehr empfindliche Reaktion auf Chromate mittels Diphenylcarbazid gestattet in sehr kleinen Mengen einer Gesteinsprobe selbst Spuren von Chrom mit Sicherheit zu erkennen:

Ausführung. Ein etwa stecknadelkopfgroßes Splitterchen des zu prüfenden Gesteines wird in einer kleinen Achatreibschale zu einem feinen Pulver verrieben und mit der vierfachen Menge einer Mischung von gleichen Teilen Natriumkaliumcarbonat und Natriumsuperoxyd (oder Natriumkaliumcarbonat und Kaliumchlorat) vermengt. Durch ein- oder zweimaliges Eintauchen eines glühenden Platindrahtes in diese Oxydationsmischung werden hinreichende Mengen aufgenommen, um eine klare Perle zu erschmelzen, in welcher etwa vorhandenes Chrom in Chromat übergeführt wird. Die erkaltete Schmelze wird in der Vertiefung einer Tüpfelplatte in 1—2 Tropfen Schwefelsäure (1:1) gelöst und 1 Tropfen einer 1proz. alkoholischen Diphenylcarbazidlösung zugesetzt. Enthielt das Probestück Chrom, so entsteht je nach dessen Menge eine Violett- bis Rosafärbung. Lediglich bei sehr kleinen Chromgehalten und Verwendung einer alten Reagenslösung ist die Aufstellung einer Blindprobe erforderlich, da die Lösung häufig eine Eigenfarbe (gelb bis rosa) zeigt.

Mittels des vorstehend beschriebenen Verfahrens war Chrom in nachstehenden gepulverten Mineralien innerhalb 3—4 Minuten einwandfrei nachzuweisen.

[1]) Nach Versuchen von Herrn R. Nováček.

1. Peridotit (aus Staric ČSR.) . . . . 0,19% Cr_2O_3[1])
2. Olivinischer Tesinit (aus Rybi ČSR.) . . . . 0,04% Cr_2O_3[1])
3. Piterit (aus Hurka-Skorotin, ČSR.) . . . . 0,11% Cr_2O_3[1])
4. Smaragdit (aus Veles, Südserbien) . . . . 2,30% Cr_2O_3[2])
5. Gangart und Fuchsit (aus Hury-Budweis ČSR.) . . . . 0,24% Cr_2O_3[3])
6. Pyrop (Magnesia-Ton-Granat Trebivlica ČSR.) . . . . . 1,8—2,4%[4])

Ferner wurde noch in folgenden, nicht analysierten Mineralien verschiedener Herkunft Chrom nachgewiesen: Fuchsit, Serpentin, Chromdiopsid, Chromchlorit, Wavellit.

10. Nachweis von Magnesium in Silicatgesteinen.

Die große Empfindlichkeit des auf S. 245 beschriebenen Magnesiumnachweises mittels des Farbstoffreagens p-Nitrobenzol-azo-α-naphthol gestattet auch eine schnelle Feststellung von Magnesium in Silicatgesteinen (Talk, Asbest usw.).

Ausführung. Einige mg der feingepulverten Substanz werden mit Natriumkaliumcarbonat vermischt und in der Öse eines Platindrahtes aufgeschmolzen; die Perle wird in 1—2 Tropfen Salzsäure (1:1) auf der Tüpfelplatte gelöst und nach dem Zusatz von 1 Tropfen 2n-NaOH sowie einer alkalischen Lösung des Farbstoffes läßt sich die Anwesenheit von Magnesium an der Bildung eines blauen Niederschlages bzw. dem Auftreten einer Blaufärbung an Hand einer Vergleichsprobe erkennen.

Über das Verfahren, das bei Gegenwart größerer Mengen von Eisen und Aluminium einzuschlagen ist, vgl. S. 247.

11. Unterscheidung von Magnesit und Dolomit[5]).

Magnesiumhydroxyd und -carbonat (z. B. Magnesit oder magnesia usta) werden bei Erwärmung mit einer alkoholisch-alkalischen Lösung von Diphenylcarbazid

$$OC\begin{matrix}\diagup NH—NH—C_6H_5\\ \diagdown NH—NH—C_6H_5\end{matrix}$$

intensiv rotviolett angefärbt. Die Anfärbung ist stabil und bleibt auch nach Auskochen mit Wasser erhalten; es handelt sich bei dieser Anfärbung

---

[1]) Anal. Dr. V. Veselý, Chem. Lab. des Staatl. Geolog. Inst. ČSR.
[2]) Anal. Dr. Harbich, Min. Inst. d. Univ. Prag.
[3]) Anal. Dr. V. Sotornik, Min. Inst. d. Univ. Prag.
[4]) Nach Doelter-Leitmeier, Mineralchemie.
[5]) F. Feigl, Z. anal. Ch. 72, 113. 1927; 74, 399. 1928.

durch Diphenylcarbazid vermutlich um eine ähnliche Adsorptionserscheinung wie bei den auf S. 242f beschriebenen Farbreaktionen des Magnesiums. Während die Anfärbung noch in einem Gemisch von 1 Teil Magnesiumcarbonat und 200 Teilen Calciumcarbonat deutlich erfolgt, bleibt sie völlig aus, wenn das Magnesiumcarbonat als Dolomit $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ oder in dolomitischer Bindung (z. B. Bräunerit) vorliegt. Diese Reaktionsmaskierung des Magnesiums gegenüber Diphenylcarbazid ist offenbar darauf zurückzuführen, daß der Dolomit als das Kalksalz einer Magnesiumcarbonatosäure $Ca[Mg(CO_3)_2]$ anzusehen ist, in welcher dem Magnesium als Bestandteil eines komplexen Anions die normale Reaktionsfähigkeit ebenso abgeht wie etwa dem Eisen in festen komplexen Ferro- oder Ferricyaniden. Es lassen sich daher Magnesit und Dolomit durch eine einfache, schnelle und auch in Form einer Tropfreaktion ausführbaren Farbreaktion voneinander unterscheiden.

Ausführung. 1—2 Tropfen einer heißen alkoholisch-alkalischen Diphenylcarbazidlösung werden in die Höhlung einer Tüpfelplatte gebracht und ein stecknadelkopfgroßes Stück des zu untersuchenden Gesteins eingetragen. Nach 5 Minuten wird die farbige Lösung herauspipettiert, durch heißes Wasser ersetzt, und diese Art des Waschens solange fortgesetzt, bis in das Wasser kein Farbstoff mehr abgeht. Bestand die Probe aus Magnesit oder enthielt sie Magnesitanteile, so hinterbleibt ein rotviolett angefärbtes Produkt. War Dolomit vorgelegen oder befand sich das Magnesium in dolomitischer Bindung, so erfolgt keine Anfärbung. Eine Identifizierung des Magnesiums kann dann so vorgenommen werden, daß ein neues, stecknadelkopfgroßes Körnchen der Probe auf einem Platintiegeldeckel stark geglüht wird, wodurch die Besonderheit der dolomitischen Bindung aufgehoben wird und reaktionsfähiges Magnesiumoxyd entsteht, das in der früher angegebenen Weise identifiziert werden kann.

Überprüft wurde die vorstehende Unterscheidungsreaktion an etwa 55 Carbonat- und Magnesiamineralien[1]; hierbei konnte in einigen Fällen die Magnesit- bzw. Dolomitnatur von Mineralien erkannt werden, die nach ihrem Habitus unrichtig klassifiziert worden waren. Die Diagnose nach dem Ausfall der Diphenylcarbazidreaktion stimmte stets mit dem Ergebnis nachträglich angestellter quantitativen Analysen überein.

Erwähnt sei, daß die Reaktion auch dazu dienen kann, um im Kalkstein geringe Magnesiummengen, die nicht dolomitisch gebunden sind, nach-

[1]) F. Feigl und H. Leitmeier, Ctrblt. Min. 1928, 74.

zuweisen; so konnte in einem Kalkstein von der Zusammensetzung 0,49 % MgO, 64,02 % CaO, 1,77 % Fe_2O_3+Al_2O_3, 0,23 % SiO_2 und 32,27 % Glühverlust der geringe Magnesiagehalt eindeutig erkannt werden.

12. Prüfungsverfahren für mit Salzlösungen imprägnierte Hölzer[1]).

Tüpfelreaktionen können dazu benützt werden, um die Imprägnierung von gegen Fäulnis geschützten Hölzern, wie Telegraphenstangen, Leitungsmasten, Eisenbahnschwellen u. dgl., auf einen Gehalt an Mineralsalzen zu untersuchen. Mineralsalze, die vor allem in Betracht kommen, sind Mercurichlorid, Kupfervitriol, Chlorzink und Fluornatrium.

Zur Prüfung sollen, wenn irgend möglich, nur volle Querschnittsscheiben von Holz verwendet werden. Es können aber auch Bohrkerne, die mit dem PRESSLERschen Zuwachsbohrer zu entnehmen sind, untersucht werden. Durch Aufbringen von Tropfen der Reagenzien oder durch Zerstäubung derselben kann nach dem Ausfall der Reaktion auch die Eindringungstiefe des Imprägnierungsmaterials festgestellt werden. Die Tüpfelnachweise sind auf dem halbfeuchten Holz auszuführen, daher nötigenfalls vorherige Anfeuchtung durch nasse Tücher oder mehrstündige Lagerung in mit Wasserdampf erfüllten Gefäßen. Begießen mit Wasser muß unterlassen werden, um eine Abschwemmung des Imprägnierungsmittels zu vermeiden.

Ausführung. 1. Mercurichlorid. Antüpfeln mit Schwefelammon (Quecksilbersulfidbildung). Bei altimprägnierten Hölzern ist die Reaktion nach vorheriger Befeuchtung des Holzes mit verdünnter Salzsäure deutlicher zu erkennen.

2. Chlorzink. Die Prüfung beruht darauf, daß Zinkferricyanid aus Kaliumjodidlösungen Jod freimacht, das durch die Stärkereaktion zu erkennen ist. Als Reagens dient eine Mischung von je 100 cm^3 einer 1proz. Kaliumferricyanid-, einer 1proz. Kaliumjodid- und einer 5proz. Stärkelösung. Bei Zerstäubung oder Aufbringen eines Tropfens des Reagens färbt sich die mit Chlorzink imprägnierte Schicht tiefblau.

3. Kupfervitriol. Im allgemeinen ist die derzeit nur selten verwendete Imprägnierung mit Kupfersulfat bereits durch eine Grasgrünfärbung (herrührend von gerbsauren Kupfersalzen) zu erkennen. Beim Aufbringen einer 1proz. Lösung von Kaliumferrocyanid entsteht eine ziegelrote bis braunrote Färbung von Kupferferrocyanid; wird die Färbung

[1]) Vgl. hierzu den gleichnamigen Aufsatz von F. MOLL, Z. angew. Ch. 38, 73. 1925.

nach und nach schmutzig-grünblau, so deutet das auf Verwendung von Kupfervitriol, welches Eisenvitriol enthalten hat.

4. Fluornatrium. Die Prüfung beruht darauf, daß Fluornatrium sich mit Eisen(III)-salzen zu farblosem Eisenfluorid bzw. $Na_3[FeF_6]$ umsetzt und erst ein Überschuß an Eisensalz durch die Farbreaktion mit Rhodankali zu erkennen ist. Stärkere Natriumfluoridgehalte (von 2% aufwärts) lassen sich nach Aufbringen (Zerstäuben oder Antüpfeln) einer frisch bereiteten roten Eisenrhodanidlösung[1]) durch deren Entfärbung erkennen.

Schärfer und zugleich dauerhafter ist folgende Reaktion, die auf der Bildung von Preußischblau beruht: Das Holz wird zunächst mit einer 5proz. Lösung von Kaliumferricyanid besprengt, getrocknet und dann eine 5proz. Lösung von Mohrschem Salz aufgetragen. Eine tiefblaue Färbung zeigt dann den unimprägnierten Teil des Holzes an.

Handelt es sich um die Feststellung kleiner Mengen von Imprägnierungsmitteln oder soll deren Verteilung genauer verfolgt werden, so dürften wohl andere empfindliche Reaktionen auf die genannten Verbindungen (vgl. die entsprechenden Angaben in den vorangehenden Abschnitten) mit Vorteil verwendet werden können.

13. Nachweis der Gerbungsart mineralgegerbter Leder[2]).

Zur Feststellung der Gerbungsart mineralgegerbten Leders ist der Nachweis bestimmter im Leder enthaltener mineralischer Stoffe erforderlich; als mineralische Gerbstoffe kommen in erster Linie Chromsalze in Betracht, häufig werden tierische Häute auch mit Aluminiumsalzen gegerbt, seltener mit Eisensalzen. Mitunter kommen die genannten Salze auch kombiniert zur Anwendung. Die angeführten mineralischen Gerbstoffe lassen sich mit Hilfe von Tüpfelreaktionen feststellen; die zur Durchführung derselben erforderlichen Ledermengen sind so gering, daß sie den Fertigfabrikaten (Schuhen, kleinen Musterstücken) ohne wesentliche Beschädigung entnommen werden können.

a) Nachweis von Chrom.

Von dem zu untersuchenden Material wird mit einem Rasiermesser eine ganz kleine Ledermenge (weniger als 1 mg) entnommen; bei Schuhen und anderen Fertigfabrikaten zweckmäßig von der Innenseite, weil Lederfarben und Appreturen mitunter Chrom enthalten, was zu Irr-

---

[1]) 0,6 g KCNS und 0,7 g $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$ auf 200 cm^3 Wasser.

[2]) K. Klanfer, Mikrochemie, 8, 1930 (im Druck).

tümern Anlaß geben könnte. Das abgenommene Lederstückchen wird in einem Mikroporzellantiegel verascht, was bei so kleinen Ledermengen nahezu momentan erfolgt; dann wird ein etwa hirsegroßes Häufchen Natriumsuperoxyd zugesetzt und bis zum vollständigen Schmelzen weiter erhitzt, wodurch Überführung von Chrom in Chromat erfolgt. Nach dem Erkalten wird die Schmelze im Tiegel in einigen Tropfen Schwefelsäure (1:5) gelöst und 1—2 Tropfen einer alkoholischen (etwa 1proz.) Diphenylcarbazidlösung zugefügt. Bei Gegenwart von Chrom entsteht eine intensive Violettfärbung.

b) Nachweis von Eisen.

Ein kleines Lederstückchen (etwa 1 mg) wird im Mikrotiegel verascht, die Asche mit einem Tropfen Salpetersäure eingedampft, nochmals geglüht und dann mit einem Kriställchen Kaliumbisulfat aufgeschlossen. Die erkaltete Schmelze wird in 1—2 Tropfen verdünnter Salzsäure gelöst und 1 Tropfen einer Kalium- oder Ammoniumrhodanidlösung zugesetzt. Die Gegenwart von Eisen wird durch eine Rotfärbung angezeigt.

c) Nachweis von Aluminium.

Der Nachweis von Aluminium kann entweder durch die Bildung des Aluminiumalizarinlackes (A) oder durch die Fluorescenzreaktion mit Morin (B) erfolgen.

Ein kleines Probestückchen des zu untersuchenden Leders wird im Mikrotiegel verascht und der Glührückstand mit einem Kriställchen Kaliumbisulfat aufgeschlossen. Die Schmelze wird in einigen Tropfen heißen Wassers gelöst und in der Lösung auf Aluminium geprüft.

1. Nachweis mit Alizarin.

Auf mit Kaliumferrocyanid imprägniertem und getrocknetem Filtrierpapier wird 1 Tropfen der zu prüfenden Lösung gebracht. Etwa gleichzeitig anwesendes Eisen oder Chrom wird zurückgehalten, während das Aluminium kapillar weiterwandert und sich in einer konzentrierten Kreiszone ansammelt. Es wird nun 1 Tropfen einer gesättigten alkoholischen Alizarinlösung dazugebracht und über eine Flasche mit Ammoniak gehalten, wobei Violettfärbung infolge der Bildung von Ammoniumalizarinat eintritt. Bei Anwesenheit größerer Mengen von Aluminium ist die erdbeerrote Farbe des gebildeten Aluminiumalizarinates auch neben dem Ammoniumalizarinat zu erkennen. Erwärmt man das Filtrierpapier (kurzes Halten über eine Flamme oder in einem Trocken-

schrank), dann zersetzt sich durch die Verflüchtigung des Ammoniaks das violette Ammoniumalizarinat und die Farbe des Aluminiumlackes tritt deutlich hervor.

2. Nachweis mit Morin.

1 Tropfen der aufgelösten Schmelze wird im Spitzröhrchen mit 2 Tropfen einer warmen, ca. 2n-Natronlauge versetzt, zentrifugiert, die klare Lösung mit einigen Tropfen 2n-Essigsäure angesäuert und 1 Tropfen einer gesättigten Lösung von Morin in Methylalkohol zugefügt.

Die Anwesenheit von Aluminium ist am Auftreten einer grünen Fluorescenzfarbe zu erkennen, welche von einem neutralen, kolloidgelösten Aluminiumsalz des Morins herrührt.

14. Anwendung von Tüpfelreaktionen bei der Pigmentuntersuchung von Gemälden[1]).

Nahezu alle Pigmente, die in der Tafelmalerei verwendet werden, lassen sich durch Tüpfelreaktionen, evtl. in Kombination mit mikrochemischen Kristallfällungen (vgl. Originalarbeit) identifizieren. Der Wert solcher Nachweismethoden besteht darin, daß diese ohne Beschädigung der oft sehr wertvollen Untersuchungsobjekte durchführbar sind. Für die Beurteilung alter Bildwerke bzw. für die Feststellung deren Echtheit können solche Pigmentuntersuchungen mitunter ausschlaggebend sein.

15. Nachweis von Spuren Schwefelwasserstoff im Wasser[2]).

Wie auf S. 282 angeführt, reagieren selbst sehr geringe Mengen löslicher und unlöslicher Sulfide mit einer Lösung von Natriumazid und Jod unter Stickstoffbildung. Diese schon an und für sich sehr empfindliche Reaktion kann noch verstärkt und zum Nachweis von Spuren Schwefelwasserstoff im Wasser verwendet werden, wenn man für eine lokalisierte Umsetzung des Schwefelwasserstoffes sorgt; eine solche ist durch die Bildung von Quecksilbersulfid möglich.

Ausführung. 10 cm^3 des zu untersuchenden Wassers werden in einer Hartglaseprouvette oder in einem kleinen verschließbaren Meßzylinder mit einem Tropfen Quecksilber kräftig geschüttelt, das Wasser abgegossen und der Quecksilbertropfen auf ein Uhrglas gebracht. Bei

---

[1]) H. Hetterich, Mikrochemie, Emich-Festschrift 1930, 152.

[2]) F. Feigl und L. Weidenfeld, Mikrochemie, Emich-Festschrift 1930, 132.

Anwesenheit von Schwefelwasserstoff im Wasser bildet sich an der Oberfläche des Quecksilbers ein dünnes Häutchen von Quecksilbersulfid, das bei geringen Schwefelwasserstoffmengen nicht sichtbar ist, aber bei Berührung mit 1—2 Tropfen einer Natriumazidjodlösung sofort unter Entwicklung von Stickstoff reagiert. Die Stickstoffbläschen bleiben z. T. an der Quecksilberoberfläche hängen und sind mit der Lupe sehr deutlich sichtbar.

In 10 cm^3 Wasser sind noch 0,053 γ Schwefelwasserstoff einwandfrei nachzuweisen[1]).

Noch kleinere Schwefelwasserstoffgehalte lassen sich in einer größeren Wassermenge erkennen, wenn man das Wasser portionenweise mit einem Quecksilbertröpfchen schüttelt und dieses dann mit der Jodazidreaktion prüft.

16. Nachweis von Schwefelspuren im Schwefelkohlenstoff[2]).

Sehr kleine Mengen von in Schwefelkohlenstoff gelöstem Schwefel lassen sich nach dessen Überführung in Thiosulfat bzw. Sulfid durch die S. 284 u. S. 293 beschriebene, überaus empfindliche Jodazidreaktion erkennen. Die Überführung des Schwefels in Thiosulfat gelingt durch Erwärmung eines nach Verdampfung des Schwefelkohlenstoffes hinterbleibenden Rückstandes mit alkalischer Natriumsulfitlösung ($Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$), die Überführung in Sulfid kann durch Schütteln des Schwefelkohlenstoffes mit metallischem Quecksilber bewerkstelligt werden, wobei sich unmittelbar Quecksilbersulfid bildet.

Ausführung. a) Ein Tropfen des zu prüfenden Schwefelkohlenstoffes wird auf einem Uhrglas vollständig verdunstet; das kann zweckmäßig so geschehen, daß das Uhrglas auf die Tulpe des auf S. 120 beschriebenen Wasserdämpfers gelegt und durch abströmenden Wasserdampf erwärmt wird. Nach vollständiger Verflüchtigung des Schwefelkohlenstoffes[3]) werden 2 Tropfen einer alkalischen Natriumsulfitlösung auf das Uhrglas gebracht, 2—3 Minuten am Wasserdämpfer erwärmt und zu der erkalteten Lösung einige Tropfen einer Jodazidlösung zu-

[1]) Die Methylenblaureaktion nach E. FISCHER (vgl. S. 281) erlaubt in 10 cm^3 Flüssigkeit den Nachweis von 2,5 γ H_2S.

[2]) F. FEIGL und L. WEIDENFELD, Mikrochemie, EMICH-Festschrift, 1930, 133.

[3]) Auf vollständige Entfernung des Schwefelkohlenstoffes ist besonders zu achten, da Schwefelkohlenstoff die Umsetzung $2NaN_3 + J_2 = 2NaJ + 3N_2$ durch intermediäre Bildung von Azidodithiocarbonat katalysiert. Vgl hierzu F. FEIGL und E. CHARGAFF, Z. anal. Ch. 74, 376. 1928, sowie Nachweis von CS_2 S. 297.

gesetzt. Enthielt der Schwefelkohlenstoff keinen Schwefel, so tritt keine Bläschenbildung als Folge einer Stickstoffentwicklung auf; bei einem geringen Schwefelgehalt bewirkt aber das entstandene Natriumthiosulfat eine mehr oder weniger intensive Stickstoffentwicklung.

Erfassungsgrenze: 0,5 γ Schwefel.
Grenzkonzentration: 1:100000.
Reagenzien: 1. Alkalische Sulfitlösung.
2. Jodazidlösung (vgl. S. 281).

Noch kleinere Schwefelmengen lassen sich nach b) erkennen, wenn von einem größeren Volumen Schwefelkohlenstoff ausgegangen wird.

b) In einem Proberöhrchen aus Hartglas bzw. in einem Meßzylinder werden etwa 6—8 cm³ Schwefelkohlenstoff mit einem Tropfen Quecksilber kräftig geschüttelt; bei Anwesenheit selbst sehr geringer Mengen von freiem Schwefel überzieht sich die Quecksilberoberfläche mit einem schwarzen bzw. irisierenden Häutchen von Quecksilbersulfid[1]), das sich mittels der Jodazidreaktion identifizieren läßt. Zu diesem Zwecke wird der über dem Quecksilber stehende Schwefelkohlenstoff abgegossen, das Quecksilbertröpfchen auf ein Uhrglas gebracht und nach Auflegen auf die Tulpe des angeheizten Wasserdämpfers (vgl. S. 120) von dem letzten Rest Schwefelkohlenstoff befreit (siehe Anmerkung 3 auf S. 350). Wird hierauf der Quecksilbertropfen mit einer Jodazidlösung übergossen, so daß die Quecksilberkuppe gerade von der Reagenslösung überdeckt ist, dann entsteht rings um das Quecksilber ein Saum von Stickstoffbläschen.

17. Nachweis von Spuren Schwefelkohlenstoff in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff[2]).

Rohbenzol und Tetrachlorkohlenstoff weisen zumeist einen kleinen Gehalt an Schwefelkohlenstoff auf, der im Rohbenzol 0,1—0,2%, im Tetrachlorkohlenstoff 0,1—3,5% beträgt. Die Ursache für diesen Gehalt an Schwefelkohlenstoff liegt beim Benzol in der Verwendung von schwefelhaltiger Kohle bei der Steinkohlendestillation, beim Tetrachlorkohlenstoff in dem Herstellungsverfahren aus Schwefelkohlenstoff durch Chlorierung gemäß

$$CS_2 + 2\,S_2Cl_2 = CCl_4 + 6\,S.$$

[1]) E. Obach (J. pr. Ch. 18, 258. 1878) hat die Feststellung dieser Sulfidbildung für den Nachweis kleiner Schwefelmengen in CS_2 empfohlen.

[2]) Nach Untersuchungen mit Herrn K. Weisselberg (Dissertation, Wien 1930).

Der Nachweis von Verunreinigungen durch Schwefelkohlenstoff kann mittels der auf S. 299 beschriebenen Reaktion erfolgen, die auf der Beschleunigung einer Sulfidbildung aus Schwefelkohlenstoff und Lauge bei Anwesenheit von Formaldehyd beruht. Das auf diese Weise entstehende Sulfid kann an der Bleisulfidabscheidung, die es in einer Plumbitlösung bewirkt, festgestellt werden.

Ausführung. 2—3 Tropfen des zu untersuchenden Benzols oder Tetrachlorkohlenstoffs werden auf der Tüpfelplatte mit 1—2 Tropfen einer stark alkalischen Plumbitlösung und hierauf mit 2 Tropfen einer 40proz. Formaldehydlösung (Formalin) versetzt. Bei Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff in den Proben bildet sich an der Grenzfläche des organischen Lösungsmittels und der wäßrigen Schicht ein dunkler Ring von Bleisulfid. Ist gleichzeitig Schwefelwasserstoff zugegen, so muß dieser vor der Durchführung des Schwefelkohlenstoffnachweises, wie auf S. 300 beschrieben, beseitigt werden.

18. Identifizierung von Schwefelseigerungen[1]).

Die technisch hergestellten Eisen- und Stahlsorten besitzen stets einen Schwefel- und Phosphorgehalt, welcher die Ursache der sog. Seigerungserscheinungen ist. Die genannten Elemente bzw. ihre in den verschiedenen Eisen- und Stahlsorten erhaltenen chemischen Verbindungen, wie z. B. Eisen-, Mangansulfid und Eisenphosphid, sind dann in den meisten Fällen nicht mehr gleichmäßig in dem erstarrten Metall verteilt, sondern es bilden sich Nester aus, in denen der Phosphor- oder Schwefelgehalt besonders hoch sind. Die Verteilung der genannten Metalloide ist von besonderer Bedeutung für das mechanische Verhalten des betreffenden Werkstoffes und dadurch für dessen Qualitätsbeurteilung. Die chemische Analyse kann nur den durchschnittlichen Gehalt an Schwefel und Phosphor angeben und gestattet keinen näheren Einblick über deren örtliche Verteilung. Daher sind Verfahren ausgearbeitet worden, die einen schnellen lokalen Nachweis dieser Seigerungen ermöglichen.

Die metallographische Praxis verwendet zum Nachweis von Seigerungen entweder Ätzmethoden[2]) oder Abdruckverfahren. Bei den ersteren werden spezifisch wirksame Ätzmittel verwendet, die an den geseigerten Stellen typische Umfärbungen hervorrufen. Bei den Abdruck-

[1]) M. NIESSNER, Arch. Eisenhüttenw. 3, 157. 1929; Mikrochemie 8, 1. 1930.

[2]) E. HEYN, Mitteilungen aus dem kaiserl. Materialprüfungsamt 1906, 253. P. OBERHOFFER, Stahl und Eisen 33, 798. 1916.

verfahren erfolgt die Erkennung der Seigerungen nicht am Schliffe selbst, sondern auf einem am Schliff angepreßten Material. Man unterscheidet Abdruckverfahren mit Bromsilberpapier[1]) und mit Sublimatpapier[2]); in beiden Fällen erzeugen die Seigerungsstellen infolge einer chemischen Umsetzung mit Silber- bzw. Quecksilbersalzen auf den Papieren scharf konturierte Abdrucke. Beim Sublimatabdruckverfahren entstehen am Abdruckpapier schwarze und gelbe Flecke und man nahm an, daß dieselbe von Quecksilbersulfid bzw. Phosphid herrühren; es läßt sich jedoch durch einen Tüpfelnachweis mittels der Jodazidreaktion (vgl. S. 284) zeigen, daß sowohl in den schwarzen als gelben Abdrucken Quecksilbersulfid vorliegt.

Durchführung der Identitätsprüfung:

Ein Streifen Gelatinepapier von entsprechender Größe wird 2 Minuten in eine salzsaure Quecksilberchloridlösung (s. u.) getaucht. Die Quecksilberchloridlösung wird abfließen gelassen; das feuchte Papier auf den zu untersuchenden, vollkommen entfetteten Schliff gelegt und durch einmaliges Überstreichen mit einem Karton leicht angedrückt. Man läßt das Sublimatpapier 4—5 Minuten mit dem Schliff in Berührung, dann wird es abgezogen und in fließendem Wasser etwa eine halbe Stunde gewaschen, um das überschüssige Quecksilberchlorid vollständig zu entfernen. Bei ungenügender Wässerung beeinträchtigt das noch vorhandene Sublimat die Jodazidreaktion durch Bildung von Quecksilberjodid. Vom Abdruck wird die Hauptmenge Wasser mit Filtrierpapier vorsichtig entfernt und dann bei Zimmertemperatur getrocknet. Auf die zu prüfende Stelle des Abdruckes bringt man mittels einer kleinen Pipette einen Tropfen der Jodazidlösung. Bei positivem Ausfall der Reaktion tritt an den Seigerungsabdrucken sofort Blasenbildung von elementarem Stickstoff auf, die mit freiem Auge sehr gut zu erkennen ist; nach 3—4 Minuten haben sich große Blasen gebildet, die über dem Papier lagern.

Man kann auch so vorgehen, daß nach 5 Minuten langer Einwirkung die Jodazidlösung mit einem Tropfen Ammoniak angetüpfelt wird. Hierbei entsteht an jenen Stellen, an denen kein Sulfid sich befunden hat, eine schwarze Abscheidung von Jodstickstoff. An jenen Stellen, an denen die Jodazidreaktion eingetreten ist, entsteht eine Aufhellung, da die Jodazidreaktion mit einem Jodverbrauch verbunden ist und

[1]) R. Baumann, Metallurgie 3, 416. 1906.

[2]) E. Heyn, Stahl und Eisen 26, 8. 1906.

es dadurch zu einer Verarmung an Jod kommt, so daß die Jodstickstoffbildung nicht mehr erfolgen kann. Ist der Schwefelgehalt sehr groß, so kommt es zuweilen zu einer vollständigen Entfärbung des aufgebrachten Tropfens, die Bläschen sind aber trotzdem deutlich sichtbar.

Behelfe: 1. Jodazidlösung. In 100 cm^3 0,1 n-Jodlösung (12,69 g Jod mit 20—24 g Kaliumjodid in 1 l Wasser gelöst) werden 1,3 g Natriumacid gelöst. Die Lösung ist dann in bezug auf Jod zehntel, auf Natriumazid fünftel normal.

2. Salzsaure Quecksilberchloridlösung. 10 g Quecksilberchlorid, 20 cm^3 Salzsäure von spezifischem Gewicht 1,124 und 100 cm^3 Wasser.

3. Gelatinepapier. Vor Verwendung ist eine Blindprobe mit Jodazidlösung anzustellen, um sich von der Abwesenheit von Schwefelverbindungen im Papier zu überzeugen[1]).

19. Nachweis von Sulfaten in Flußsäure oder Fluoriden.

Für die Beurteilung der Reinheit von Flußsäure sowie von Fluoriden ist die Feststellung eines von der Darstellung herrührenden Gehaltes an Schwefelsäure bzw. Sulfat von Belang. Die Anwendung des bekannten Nachweises mittels Bariumchlorid ist aber in diesem Falle nicht statthaft, weil Bariumfluorid in verdünnten Säuren schwer löslich ist und $BaSO_4$ aus stark saurer Lösung unvollständig abgeschieden wird. E. Deussen[2]) hat deshalb vorgeschlagen, einen Schwefelsäuregehalt in Flußsäure nach erfolgter Überführung in die entsprechenden Alkalisalze durch die sog. Heparreaktion nachzuweisen. An Stelle der Heparreaktion kann auch die sehr empfindliche und für Sulfide spezifische Jodazidreaktion (vgl. S. 284) verwendet werden. Nachstehendes Verfahren hat sich als brauchbar erwiesen, um in einem Tropfen einer Kaliumfluoridlösung kleine Mengen von Sulfat zu erkennen[3]).

Ausführung. In die Mitte eines kleinen Streifens von quantitativem Filtrierpapier (0,5 × 3) werden einige Körnchen kalzinierte Soda aufgebracht, mit einem Tropfen der zu untersuchenden Lösung befeuchtet und getrocknet. Der Papierstreifen wird zusammengerollt auf eine

[1]) Gelatine enthält zuweilen organische Schwefelverbindungen, welche mit einer Jodazidlösung reagieren. Eine etwaige Eigenreaktion des Papieres ist aber stets so geringfügig, daß eine Verwechslung mit der von den Seigerungsabdrucken bewirkten Reaktion nicht zu befürchten ist.

[2]) Z. anal. Ch. 46, 320. 1907.

[3]) Nach Versuchen von Frl. L. Weidenfeld. (Dissertation Wien 1930.)

WEDEKINDsche Magnesiarinne gelegt und mit einer Lötrohrflamme erhitzt. Um Störungen durch einen Schwefelgehalt des Leuchtgases zu vermeiden, empfiehlt es sich, einen Spiritusbrenner zu verwenden. Die Reduktion des Sulfates zu Sulfid erfolgt durch den Kohlenstoffgehalt des Filtrierpapiers, so daß von einer Erhitzung im Reduktionsraum der Lötrohrflamme abgesehen werden kann. Nach erfolgter Schmelze und Reduktion (die Asche soll nicht rein weiß sein, sondern noch Kohlereste des Papieres enthalten) wird der Schmelzkuchen in ein Spitzröhrchen gebracht, in 2 Tropfen Wasser gelöst und 1 Tropfen einer Jodazidlösung (Bereitung vgl. S. 284) zugesetzt. Bei Anwesenheit von Sulfat in der Probe, das nach obiger Behandlung in Sulfid übergeführt worden ist, steigen in der Flüssigkeit deutliche Bläschen auf.

Es waren auf diese Weise noch 22 γ Natriumsulfat neben der 500-fachen Menge Kaliumfluorid deutlich zu erkennen.

20. Nachweis von Bichromat neben Alkalimonochromaten[1]).

Alkalimonochromate, z. B. Na_2CrO_4, sind auf Kaliumjodid ohne Einwirkung. Die Oxydation von Jodiden durch Chromat unter Freimachung von Jod erfolgt erst bei Anwesenheit von Wasserstoffionen gemäß $2CrO_4'' + 6J' + 16H^{\cdot} = 2Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 8H_2O + 3J_2$. In der Lösung von Bichromaten sind infolge Hydrolyse ($Cr_2O_7'' + H_2O = 2CrO_4'' + 2H^{\cdot}$) Wasserstoffionen enthalten und, da die bei der Reduktion von Chromat entstehenden Chromisalze hydrolisieren und demnach gleichfalls sauer reagieren, so kann eine Oxydation von Kaliumjodid erfolgen und das freigemachte Jod als Nachweismittel für das Vorliegen von Bichromat neben Chromat dienen. Auch auf Zusatz eines Gemenges von Kaliumjodid und Kaliumjodat zu einer bichromathaltigen Chromatlösung wird Jod freigemacht, und zwar schneller als aus Kaliumjodid allein, weil dann neben der Chromatreduktion noch die Umsetzung $5J' + JO_3' + 6H^{\cdot} = 3H_2O + 3J_2$ einhergeht.

Ausführung. 1 Tropfen der zu prüfenden Lösung oder ein Kristall des zu prüfenden festen Stoffes wird mit einem Tropfen einer KJ-KJO_3-Lösung versetzt, verrührt und 1 Tropfen Stärkelösung zugesetzt. Im Falle des Vorliegens von Bichromat entsteht nach längstens 5 Minuten eine deutlich sichtbare Blaufärbung.

[1]) M. RICHTER, Z. anal. Ch. 21, 368. 1882.

21. Nachweis von Carbonat in Alkalicyaniden, Sulfiten und Sulfiden[1]).

Um einen geringen Carbonatgehalt in Alkalicyaniden, Sulfiten oder Sulfiden zu erkennen, kann man von dem S. 312 beschriebenen Kohlensäurenachweis Gebrauch machen, der auf Entfärbung eines mit Phenolphthalein geröteten Carbonattropfens beruht, wenn durch Entbindung der Kohlensäure Bicarbonat entsteht.

Erforderlich ist die Verhinderung der Bildung von freier Blausäure, bzw. Schwefelwasserstoff oder Schwefeldioxyd, da diese Verbindungen gleichfalls eine Entfärbung bewirken; dies gelingt bei Cyaniden durch Zusatz von Quecksilberchlorid, wodurch lösliches, aber nicht dissoziiertes Mercuricyanid entsteht, welches gegenüber Säuren beständig ist, bei Sulfiden und Sulfiten kann durch Wasserstoffsuperoxyd deren Überführung in Sulfat bewirkt werden, das den Carbonatnachweis nicht beeinträchtigt.

Ausführung. a) Nachweis neben Cyaniden. Ein linsengroßes Stück (etwa 2—3 mg) des festen Cyanids oder 1 Tropfen einer Cyanidlösung (Konzentration nicht höher als 5proz. Kaliumcyanid) werden in den auf S. 313 angegebenen Apparat gebracht, mit 4 Tropfen einer gesättigten Lösung von Sublimat verrührt, mit 2 Tropfen 2n-Schwefelsäure angesäuert und das Gefäß verschlossen. Eine Entfärbung (eventueller Parallelversuch) weist auf Kohlensäure hin.

b) Nachweis neben Sulfiden und Sulfiten. Ein linsengroßes Stückchen der festen Probe oder 1 Tropfen einer Lösung derselben (Sulfitlösung kann gesättigt sein, Sulfidlösung etwa 5proz.) wird mit 4 Tropfen 3proz. Wasserstoffsuperoxyds (neutral) verrührt und wie sub a) weiterbehandelt.

Mittels der unter a) und b) beschriebenen Nachweise konnte ein Carbonatgehalt in je einem Tropfen der frisch bereiteten Lösungen nachstehender Präparate durch Entfärbung des Phenolphthaleintropfens nach etwa 10 Minuten Stehen erkannt werden:

Kaliumcyanid	technisch	und	„pro analysi“	(5proz. Lösung).
Natriumsulfid	„	„	„	(10proz. Lösung).
Kaliumsulfid	„	„	„	(10proz. Lösung).
Natriumsulfit	„	„	„	(gesättigte Lösung).

[1]) F. Feigl und P. Krumholz, Mikrochemie, 8, 131. 1930.

22. Nachweis eines Kieselsäuregehaltes in Ätzalkalien und Laugenlösungen, sowie Prüfung von Glas und anderen silicathaltigen Werkstoffen auf Angreifbarkeit durch Alkalien.

Der auf S. 310 beschriebene, auf der besonderen Reaktionsfähigkeit der Silicomolybdänsäure beruhende Kieselsäurenachweis ermöglicht durch seine große Empfindlichkeit die Feststellung von Kieselsäuregehalten in unreinen festen Ätzalkalien, sowie in Laugenlösungen, die längere Zeit in Glasgefäßen aufbewahrt wurden, wobei bekanntlich Kieselsäure aus den Gefäßwänden herausgelöst werden kann. Insbesonders in Ammoniaklösungen läßt sich die Aufnahme von Kieselsäure aus den Gefäßwänden bequem verfolgen; frisch bereitete Ammoniaklösungen enthalten nur wenig Kieselsäure, bei längerem Stehen nimmt der Kieselsäuregehalt des Ammoniaks schnell zu, so daß frische und alte Ammoniaklösungen durch den Ausfall der Kieselsäurereaktion leicht voneinander zu unterscheiden sind. Naturgemäß spielt hierbei auch die Angreifbarkeit des Glasmaterials eine Rolle, doch scheint es keine Glassorte zu geben, die auf die Dauer gegenüber Alkalien resistent ist.

Ausführung. Zum Zwecke des Kieselsäurenachweises wird in ein Mikrotiegelchen 1 Tropfen konzentrierter Salpetersäure gebracht, mittels einer Platinöse 1—2 Tropfen der Probelösung zugesetzt und verrührt; von festen Ätzalkalien werden etwa hirsekorngroße Stücke verwendet. Der weitere Gang des Nachweises, Zusatz von Molybdat, Benzidin usw., erfolgt wie auf S. 311 angegeben.

Die Schnelligkeit des Angriffes von Ätzalkalien auf Glas oder andere kieselsäurehaltige Materialien unter Herauslösung von Kieselsäure bietet auch ein Mittel, um diesbezüglich Glassorten miteinander zu vergleichen. Man kann hierbei so vorgehen, daß man auf Glas (z. B. auf waagerecht gelagerte Proberöhrchen oder sonstige Glasgeräte) 1—2 Tropfen einer frisch bereiteten Laugenlösung aufträgt und einwirken läßt; dann werden die Tröpfchen mit möglichst wenig Salpetersäure in ein Tiegelchen gespült und der auf S. 311 beschriebene Kieselsäurenachweis angestellt. Durch Variation der Laugenstärke und der Einwirkungszeit ergeben sich dann Anhaltspunkte für die Beurteilung von Glassorten.

23. Nachweis von Kieseläure in Mineralien.

1. *Durch Aufschluß mittels Kaliumnatriumcarbonat*[1]).

Eine kleine Menge des gepulverten Minerals wird in einer Platinöse mit Kaliumnatriumcarbonat aufgeschmolzen und dadurch die Kieselsäure in eine reaktionsfähige Form gebracht. Die Perle wird in einem Mikrotiegel mit einem Tropfen n-Salpetersäure gelöst und, wie oben beschrieben, weiter behandelt.

2. *Durch Überführung in Siliciumtetrafluorid*[2]).

Bekanntlich werden Silciate beim Erwärmen mit Fluoriden und konzentrierter Schwefelsäure nach

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$$

in flüchtiges Siliciumtetrafluorid übergeführt, welches, in einem Wassertropfen aufgefangen, sich gemäß

$$3SiF_4 + 4H_2O = H_4SiO_4 + 2H_2[SiF_6]$$

in Kieselsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure zersetzt. Durch Zusatz von Ammonmolybdat können diese beiden Verbindungen in Silicomolybdänsäure übergeführt und mittels Benzidin nachgewiesen werden.

Ausführung. In einem kleinen Platintiegel wird eine kleine Menge der festen Probe mit einer Messerspitze Calciumfluorid und 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt und der Tiegel mit einem Stück Filtrierpapier bedeckt, auf das ein Tropfen Ammonmolybdat aufgebracht wurde. Der Tiegel wird über einem Mikrobrenner ca. 1 Minute erwärmt und noch 3—5 Minuten stehen gelassen. Der Ammonmolybdatfleck wird dann mit einem Tropfen Benzidin angetüpfelt und über Ammoniak entwickelt. Carbonat- und sulfidhaltige Gesteine müssen vor Anstellung der Probe ausgeglüht werden, um ein Überschäumen des Tiegelinhalts infolge Kohlensäureentwicklung bzw. eine Reduktion des Molybdates durch den beim Erhitzen des Sulfids freiwerdenden Schwefelwasserstoff zu verhindern.

Erfassungsgrenze: 2,5 γ SiO_2.

[1]) F. Feigl und P. Krumholz, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 1138. 1929.

[2]) Nach Versuchen von Herrn P. Krumholz.

24. Nachweis von freier Säure und basischen Verbindungen in Aluminiumsalzlösungen[1]).

Die wäßrige Lösung von Aluminiumsalzen ($AlCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$ usw.) reagiert bekanntlich infolge Hydrolyse sauer; es ist demnach ein Gehalt an freier, nicht gebundener Säure, durch Indicatoren nicht ohne weiteres erkennbar. Dasselbe gilt auch für die Lösungen basischer Aluminiumsalze (z. B. für die sog. essigsaure Tonerde, $Al(OH)(CH_3COO)_2$), die trotz des Gehaltes basischer Bestandteile infolge der Hydrolyse saure Reaktion aufweisen.

Man kann nun durch Zusatz von neutralen Komplexbildnern das der Hydrolyse unterworfene Aluminiumion maskieren, d. h. es läßt sich in der Art entfernen, daß es durch Alkaliionen ersetzt wird und an deren Stelle in neutral reagierende Verbindungen eintritt. Dann kann an der sauren oder alkalischen Reaktion der Lösung das Vorliegen von freier Säure bzw. von basischen Aluminiumsalzen erkannt werden, da bei obigem Umsatz lediglich Aluminium-, nicht aber Wasserstoff- oder Hydroxylionen zum Verschwinden gebracht worden sind. Als Komplexbildner für Aluminiumsalze eignen sich zu diesem Zwecke die Alkalioxalate. Durch Zusatz von Natriumoxalat zu Aluminiumsalzlösungen entstehen momentan Natriumsalze der Aluminiumoxalsäure, in welcher das Aluminium Bestandteil eines stabilen komplexen Anions ist, z. B.:

$$AlCl_3 + 3Na_2C_2O_4 = Na_3[Al(C_2O_4)_3] + 3NaCl$$

$$Al(OH)(CH_3COO)_2 + 3Na_2C_2O_4 = Na_3[Al(C_2O_4)_3] + 2CH_3COONa + NaOH$$

demnach reagiert die Lösung eines Aluminiumsalzes nach Abmaskierung durch Oxalatzusatz neutral, sauer oder alkalisch, je nachdem, ob reine Salze, freie Mineralsäure oder basische Aluminiumverbindungen vorgelegen waren[2]).

Ausführung. Auf einer Tüpfelplatte werden 1—2 Tropfen der zu untersuchenden Lösung mit einigen Kristallen Natriumoxalat verrührt und sonach mit Methylorange oder Phenolphthalein auf freie Säure oder Lauge geprüft.

[1]) F. Feigl und G. Krauss, Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 398. 1925.

[2]) Nach Untersuchungen von Herrn L. Melnik läßt sich auch ein geringer Säuregehalt in Kupfer- und Kobaltsalzlösungen dadurch erkennen, daß man einen Tropfen der zu prüfenden Lösung in einem Mikrotiegel mit einigen Kristallen Natriumoxalat erwärmt und hernach mit Lakmuspapier prüft. Die bei diesem Verfahren entstehenden Metalloxalate bzw. Doppeloxalate behindern die Erkennung des Farbumschlages nicht. Im festen Kupfersulfat läßt sich nach Auflösung eines Kristalles noch ein Gehalt von 0,05% freier Schwefelsäure erkennen.

25. Nachweis von Phosphorsäure in Mineralien und Gesteinen[1]).

Der auf S. 308 beschriebene Tüpfelnachweis läßt sich auch dazu verwenden, um Phosphorsäure in Gesteinen und Mineralien schnell zu erkennen. Man kann hierbei so vorgehen, daß man wenige Milligramme der gepulverten Probe oder ein Splitterchen derselben auf ein Filtrierpapier bringt, mit einem Tropfen Ammonmolybdatlösung befeuchtet, kurze Zeit über die Flamme hält, 1 Tropfen Benzidinlösung aufträgt und den feuchten Fleck über Ammoniak hält. Es tritt dann am Filter bald unterhalb der Probe oder in einiger Entfernung, manchmal in zusammenhängender Masse, überall dort, wo sich nur Spuren von Ammoniumphosphormolybdat gebildet haben, eine lebhafte Blaufärbung auf. Sehr zweckmäßig ist auch die Ausführung des Nachweises auf einer Strichtafel; man macht einen Abstrich der zu prüfenden Substanz auf der Strichtafel und bringt dann nacheinander die erforderlichen Reagenzien hinzu.

In vielen Fällen kann man auch so vorgehen, daß man auf das Mineral, wie es sich auf der Stufe befindet, 1 Tropfen der Molybdatlösung bringt, mit einem Stückchen Filtrierpapier die Flüssigkeit abhebt und dann auf dem Papier die weiteren Reaktionen ausführt.

Bei den Arsenaten, die den Phosphaten auch mineralogisch nahestehen, tritt die Benzidinreaktion nicht ein, so daß eine Verwechselung nicht vorkommen kann; man ist daher imstande, mittels der Reaktion auch in Arsenaten einen Phosphorgehalt schnell zu erkennen.

Untersucht wurden 36 Minerale verschiedener Herkunft (nähere Angaben siehe Originalarbeit). Von den im Pulver untersuchten Gesteinen mit geringen Apatitgehalten seien die folgenden angeführt:

1. Roter Andesit (Gleichenberg Steiermark) . . . . 0,57% P_2O_5[2])
2. Grauer, dichter Andesit (Gleichenberg Steiermark) . . . 0,35% P_2O_5[2])
3. Granit (Maissau Niederösterreich) . . . . 0,26% P_2O_5[3])
4. Granitgneis (Waldviertel Österreich) . . . . Spuren[4])
5. Gneis (Dürnstein Niederösterreich) . . . . 0,12% P_2O_5[4])
6. Fleckamphibolit (Spitz a. D. Niederösterreich) . . . . . 0,10% P_2O_5[5])

---

[1]) H. Leitmeier und F. Feigl, Tscherm. Min.-petrogr. Mitt. **39**, 224. 1928.
[2]) Anal. A. Marchet, Anz. Ak. Wiss. **1927**, Nr. 22.
[3]) Anal. F. Mocker, Tscherm. Min.-petrogr. Mitt. **29**, 342. 1910.
[4]) Anal. R. Görgey, Tscherm. Min.-petrogr. Mitt. **32**, 241. 1914.
[5]) Anal. A. Marchet, Tscherm. Min.-petrogr. Mitt. **36**, 268. 1924.

Der Phosphorsäurenachweis kann — in einfacher Weise abgeändert — auch zur Erkennung bzw. zur Lokalisierung des Apatits in Dünnschliffen und in allen angeschliffenen Flächen eines Gesteines dienen.

Ausführung. Man tränkt ein kleines Filter mit der salpetersauren Molybdatlösung, erwärmt den abgedeckten Schliff ziemlich stark, aber ohne daß der Canadabalsam dünnflüssig wird oder erwärmt das Gesteinstück und preßt nun Schliff oder Stein auf das feuchte Filtrierpapier etwa 1—2 Minuten lang an. Dann legt man dieses Filter mit der Kontaktstelle nach oben auf ein zweites, mit der Benzidinlösung getränktes, so daß die Lösung von unten her eindringt. Hierauf hält man das erste Filter über eine offene Ammoniakflasche und bekommt nun ein genaues Blaubild der Apatitkristalle des Schliffes auf dem Filter. Wenn man die Schliffkonturen auf dem Filter einzeichnet, dann kann man die Apatitkristalle genau feststellen. Man kann auf diese Weise kleinste Kriställchen, über deren Apatitnatur man eventuell im Zweifel ist, rasch bestimmen, die optische Untersuchung ersetzend oder ergänzend.

26. Orientierende Ermittlung der Wasserstoffionenkonzentration wässeriger Lösungen.

Die in einer Flüssigkeit jeweils vorhandene Wasserstoffionenkonzentration, die sog. aktuelle Acidität, welche durch den Wasserstoffexponenten p_H (d. i. der negative Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration) ausgedrückt wird, läßt sich durch Farbindicatoren erkennen. Letztere sind organische Säuren oder Basen, die in zwei verschieden konstituierten Formen auftreten können: Einer dissoziierten (ionogenen) Form und einer Pseudoform, wobei die ionogene Form eine deutlich andere Farbe besitzt als die Pseudoform.

Durch geeignete Auswahl von Indicatoren, deren Umschlagspunkte (bzw. Intervalle, da der Umschlag niemals plötzlich, sondern immer stetig erfolgt) bei verschiedenen Wasserstoffexponenten liegen, läßt sich auch in einem Tropfen einer Flüssigkeit auf der Tüpfelplatte eine Acidität ($p_H < 7$) bzw. Alkalität ($p_H > 7$) erkennen.

Nachstehende Tabelle[1]) gibt für die gebräuchlichen Indikatoren die Umschlagfarbe sowie die Umschlagintervalle usw. an.

[1]) Aus dem Chemiker-Kalender 1930 II 384.

Name	Farbe		Übergang	Umschlags-interv. p_H	Zu verwenden in
	sauer	alkal.			
Tropäolin OO . .	rot	gelb	scharf	1,3—3,2	0,1% Lös. Wasser
Methylorange . . .	rot	orange	scharf	3,1—4,4	0,1% Lös. Wasser
Bromphenolblau .	gelb	blau	zieml. scharf	3,0—4,6	verd. wäss. Lösung
Methylrot	rot	gelb	scharf	4,2—6,3	0,2% alk. Lösung
p-Nitrophenol . .	gelb	farblos	zieml. scharf	5,0—7,0	1% Lös. Wasser
Lakmus	rot	blau	scharf	5,0—8,0	1% Lös. Wasser
Bromthymolblau .	blau	gelb	zieml. scharf	6,2—7,6	verd. wäss. Lösung
Neutralrot	gelb	rot	scharf	6,8—8,0	0,1% Lös. Wasser
Phenolphthalein. .	farblos	rot	scharf	8,0—10,0	0,5% alk. Lösung

Zur Orientierung über das p_H einer Lösung kann auch ein sog. Universalindicator verwendet werden, d. i. ein Gemenge verschiedener Indikatoren, die bei verschiedenen p_H charakteristische Umschläge erfahren. Der sog. BOGENsche Universalindicator[1]) ist eine Lösung von

0,1 g Phenolphthalein
0,3 g Dimethylaminoazobenzol
0,2 g Methylrot in 500 cm³ abs. Alkohol.
0,4 g Bromthymolblau
0,5 g Thymolblau

Zu einem Tropfen der Probelösung wird auf der Tüpfelplatte ein Mikrotröpfchen der Indicatorlösung gegeben, wobei folgende Farbtöne auftreten:

Rot bei ca. $p_H = 2{,}0$.
Orange ,, ,, $p_H = 4{,}0$.
Gelb ,, ,, $p_H = 6{,}0$.
Grün ,, ,, $p_H = 8{,}0$.
Blau ,, ,, $p_H = 10{,}0$.

Erwähnt sei, daß mittels einer Tüpfelapparatur[2]) nach F. TÖDT[3]) unter Verwendung von Farbtafeln ein sicherer Vergleich mit den in Tüpfelplatten erhaltenen Farbtönen und damit eine zuverlässige p_H-Messung auch in farbigen Lösungen möglich ist.

[1]) E. BOGEN, Südd. Apoth. Ztg. **68**, 308. 1928.
[2]) Erhältlich bei STRÖHLEIN u. Co., Düsseldorf.
[3]) Vgl. Chem. Ztrblt. **1926** II 1597.

27. Orientierungsreaktionen zur Beurteilung von Wasserproben.

Gewisse Elemente und Verbindungen, deren Anwesenheit für die Beurteilung von Wasserproben von Belang ist, lassen sich durch Tropfreaktionen bereits in geringen Mengen erkennen.

Im nachstehenden sei eine diesbezügliche Übersicht gegeben:

1. Ammoniak. Nachweis mittels p-Nitrodiazobenzol vgl. S. 253.

2. Eisen. Nachweis mittels Dimethylglyoxim vgl. S. 204.

3. Fluor. Nachweis durch Überführung in SiF_4.

Einige cm^3 Wasser werden mit einer Messerspitze Quarzsand eingedunstet und wie auf S. 264 beschrieben weiterbehandelt. Auf diese Weise konnte in 5 cm^3 Wasser noch 1 γ Fluor nachgewiesen werden.

4. Jodide. Nachweis nach Oxydation zu Jodat vgl. S. 259.

5. Kieselsäure. Nachweis mittels Ammonmolybdat und Benzidin vgl. S. 310.

Die im Wasser eventuell vorhandenen kleinen Phosphatmengen können nach dem Erwärmen mit Molybdat leicht durch Zusatz von Oxalsäure unschädlich gemacht werden (vgl. S. 312.).

6. Calcium. Nachweis mittels Ammonferrocyanid vgl. S. 239.

7. Kohlensäure. Nachweis mittels Natriumcarbonat und Phenolphthalein vgl. S. 312. Sind sehr carbonatarme Wässer zu untersuchen, werden zur Ausführung des Versuches mehrere Tropfen verwendet.

8. Kupfer. Nachweis durch katalytische Wirkung bei der Reaktion zwischen Eisen(III)-salzen und Thiosulfat vgl. S. 147.

9. Magnesium. Nachweis mittels p-Nitroazo-α-naphthol vgl. S. 345.

10. Mangan. Nachweis mittels Benzidin vgl. S. 211.

Kleinere Mengen als 0,15 γ Mangan im Tropfen lassen sich folgendermaßen nachweisen[1]): 100—150 cm^3 Wasser werden mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt, aufgekocht und abfiltriert. Das hierbei durch den Carbonatgehalt der Lauge ausfallende Calcium- und Magnesiumcarbonat reißt etwa gebildeten Braunstein mit. Nun wird durch ein quantitatives Filter gegossen und dieses mit einer Benzidinlösung angetüpfelt; eine dabei entstehende Blaufärbung weist Mangan nach[2]).

---

[1]) F. Feigl, Ch. Ztg. 44, 689. 1920.

[2]) Über den Nachweis von Mangan in der Wasseranalyse im Anschluß an den Ammoniaknachweis vgl. W. Olszewski, Ch. Ztg. 47, 273. 1923.

Auf diese Weise sind noch 1,2 γ Mangan (Verdünnung 1:125000000) deutlich nachweisbar.

11. Phosphorsäure. Nachweis mittels weinsaurer Ammonmolybdatlösung und Benzidin, vgl. S. 308.

12. Salpetrige Säure. Nachweis mittels GRIESSschem Reagens, vgl. S. 306.

13. Salpetersäure. Nachweis mittels Brucin, vgl. S. 302.

14. Schweflige Säure. Nachweis mittels Malachitgrün, vgl. S. 288.

15. Schwefelwasserstoff. Nachweis mittels Jodacid, vgl. S. 284, oder mittels Dimethyl-p-phenylendiamin und Ferrichlorid.

7. Tabellarische Übersicht
über die bei Tüpfelreaktionen zu erreichenden Erfassungsgrenzen[1]).

Nachzuweisender Stoff	Reagenzien	Erfassungsgrenze γ[2])	Seite
Silber	Kaliumchromat	2	123
	Zinnchlorür	0,1	123
	Mangannitrat und Lauge	2	124
	Dimethylaminobenzylidenrhodanin	0,5	125
	Dithizon	0,05	129
Quecksilber	Diphenylcarbazid	0,1	131
	Zinnchlorür und Anilin	1	132
	Dimethylaminobenzylidenrhodanin	0,33	132
Blei	Benzidin	1,5	134
	Zinnchlorür und Kaliumjodid	10	135
	Gallocyanin	0,3	137
	Carminsäure	1	138
	Dithizon	0,04	140
Thallium	Kaliumjodid	0,6	141
	Benzidin	0,3	142
Wismut	Cinchonin und Kaliumjodid	0,14	142
	Alkalistannit	1	144
	Alkalistannit und Bleisalz	0,01	144
	Luminescenz	0,004	146

[1]) Bei Reaktionen, welche mehrere Ausführungsarten gestatten, ist die Erfassungsgrenze der empfindlichsten Ausführungsart angegeben.

[2]) Die angegebenen Werte beziehen sich, wo nicht anders angegeben, auf ein Volumen eines Makrotropfens (ca. 0,05 cm^3).

Tabellarische Übersicht (Fortsetzung).

Nachzuweisender Stoff	Reagenzien	Erfassungsgrenze γ	Seite
Kupfer	Eisen(3)-salz und Thiosulfat	0,02	147
	Benzoinoxim	0,1	148
	Benzidin	0,6	150
	Phosphormolybdänsäure	1,3	151
	Kaliumquecksilberrhodanid und Zinksalz	0,1	152
	Dimethylaminobenzylidenrhodanin	0,6	153
	Rubeanwasserstoffsäure	0,006[1]	154
	Dithizon	0,03	157
Cadmium	Diphenylcarbazid	4	158
	Dinitrodiphenylcarbazid	0,8	160
Arsen	Zinnchlorür	1	162
	Silbernitrat nach Reduktion zu AsH_3	1	164
	Silbernitrat	6	165
Antimon	Zink auf Platinblech	20	166
	Phosphormolybdänsäure	0,2	167
	Rhodamin B	0,5	168
	Luminescenz		169
Zinn	Dimethylglyoxim und Eisen(2)-salz	0,04	170
	Ammonphosphormolybdat	0,03	170
	Quecksilberchlorid und Anilin	0,6	171
	Diazingrün	2	172
	Kakothelin	0,2	173
	Flammenfärbung	0,03	174
Molybdän	Kaliumrhodanid und Zink	0,1	175
	Kaliumxanthogenat	0,04	176
	Phenylhydrazin	0,13	177
Wolfram	Zinnchlorür		178
Vanadin	Wasserstoffsuperoxyd	2,5	179
	Salzsaures Anilin	3	180

[1]) In 0,015 cm^3.

Tabellarische Übersicht (Fortsetzung).

Nachzuweisender Stoff	Reagenzien	Erfassungsgrenze γ	Seite
Gold	Dimethylaminobenzylidenrhodanin	0,1	180
	Benzidin	0,02[1]	181
Platin	Adsorption von Wasserstoff	0,04[2]	181
Palladium	Zinnchlorür	0,04[2]	183
	Kohlenoxyd und Phosphormolybdänsäure	0,025	184
	Dimethylaminobenzylidenrhodanin	0,004	185
Osmium	Kaliumchlorat und Kaliumjodid	0,005	188
Kobalt	α-Nitroso-β-naphthol	0,05	190
	Rubeanwasserstoffsäure	0,03	193
	Ammonrhodanid und Aceton	0,5	194
Nickel	Dimethylglyoxim	0,015	195
	Dimethylglyoxim und Bromwasser	0,12	198
	Rubeanwasserstoffsäure	0,006[3]	199
Eisen	Kaliumferrocyanid	0,05	201
	Kaliumferricyanid	0,7	202
	Kaliumrhodanid	0,25	203
	Dimethylglyoxim	0,04	204
Chrom	Säurealizarin RC	0,6	205
	Bleiacetat nach Überf. in Chromat	6	205
	Silbernitrat nach Überf. in Chromat	6	205
	Diphenylcarbazid nach Überf. in Chromat	0,02	206
	Benzidin nach Überf. in Chromat	0,25	208
Mangan	Ammonpersulfat	0,1	210
	Benzidin	0,15	211
	Silberamminsalz	0,7	214
Zink	Kaliumferrocyanid und Diäthylanilin	0,1	215
	Dithizon	0,025	217

[1]) In 0,001 cm^3.
[2]) In 0,002 cm^3.
[3]) In 0,015 cm^3.

Tabellarische Übersicht (Fortsetzung).

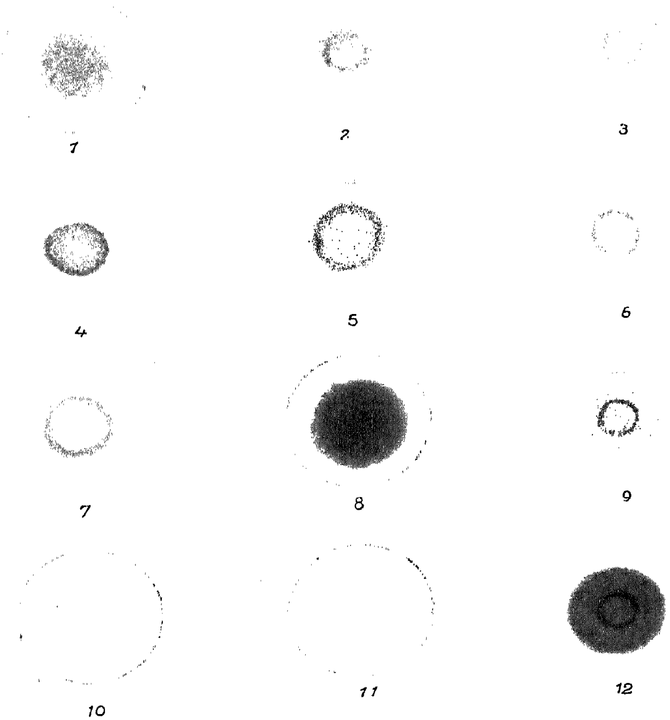
Nachzuweisender Stoff	Reagenzien	Erfassungsgrenze γ	Seite
Aluminium	Morin	0,2	218
	Alizarinsulfosäure	0,65	219
	Alizarin	0,15	220
Beryllium	Chinalizarin	0,14	224
Titan	Wasserstoffsuperoxyd	2	226
	Brenzkatechin	2,7	226
	Chromotropsäure	5	227
Zirkon	β-Nitroso-α-naphthol	0,2	229
	Alizarin	0,5	230
Uran	Kaliumferrocyanid	0,92	231
Cer	Wasserstoffsuperoxyd	0,35	234
	Silberamminsalz	1	234
	Benzidin	0,18	235
Barium	Natriumrhodizonat	0,25	236
	Bleisulfat in Ammonacetat	0,4	237
Strontium	Natriumrhodizonat	3,9	238
Calcium	Ammoniumferrocyanid	25	239
	Dioxyweinsäureosazon	0,01	240
Magnesium	Alkalihypojodit	0,3	241
	Chinalizarin	0,25	242
	Titangelb	1,5	244
	p-Nitrobenzolazo-α-naphthol	0,19	245
Natrium	Zinkuranylacetat	12,5	250
Kalium	Natriumkobaltinitrit	4	251
	Natriumkobaltinitrit und Silbernitrat	1	251
Ammonium	Paranitrodiazobenzol	0,67	253

Tabellarische Übersicht (Fortsetzung).

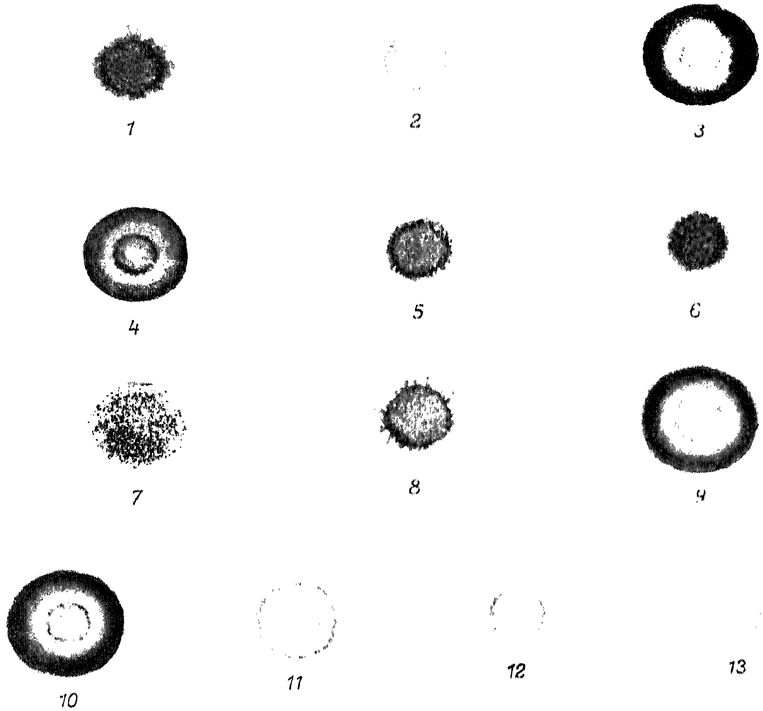
Nachzuweisender Stoff	Reagenzien	Erfassungsgrenze γ	Seite
Chlorwasserstoff . .	Kaliumbichromat und Schwefelsäure	1,5	254
Bromwasserstoff . .	Fluorescein	2	255
	Fuchsin	3,2	256
Jodwasserstoff . . .	Palladochlorid	1	257
	Kaliumnitrit und Stärke	2,5	257
	Bromwasser	0,1	259
	Permanganat	0,1	260
Fluorwasserstoff . .	Zirkonalizarinat	8	261
	Ammonmolybdat und Benzidin	1	264
Cyanwasserstoff . .	Kupferacetat und Benzidin	0,25	266
	Kupfersulfid	1,25	268
	Alloxan		269
	Jodstärke	1	270
	Ammonsulfid und Eisensalz	1	271
Mercuricyanid . . .	Silbernitrat	5	272
	Jodstärke	0,25	274
Rhodanwasserstoff .	Natriumazid und Jod	0,86	274
	Permanganat, Kupferacetat und Benzidin	1	277
	Kobaltsalz und Aceton	1	277
Ferrocyanwasserstoff	Ferrichlorid	0,5	278
Bromsäure	Mangansulfat	40	280
Jodsäure	Unterphosphorige Säure	1	281
Schwefelwasserstoff .	p-Amidodimethylanilin	1	281
	Nitroprussidnatrium	1	282
	Natriumazid und Jod	0,3	282
Schweflige Säure . .	Nitroprussidnatrium und Zinksalz	2	286
	Malachitgrün	1	288

Tabellarische Übersicht (Fortsetzung).

Nachzuweisender Stoff	Reagenzien	Erfassungsgrenze γ	Seite
Schwefelsäure . . .	Bariumrhodizonat		291
Bariumsulfat	Natriumazid und Jod	36	291
Thioschwefelsäure .	Natriumazid und Jod	0,025	293
Perschwefelsäure . .	Benzidin	0,25	294
Schwefel	Kaliumcyanid und Eisensalz	5	295
Schwefelkohlenstoff .	Natriumazid und Jod	0,14	297
	Formaldehyd und Plumbit	3,5	299
Salpetersäure . . .	Ferrosulfat und Schwefelsäure	2,5	301
	Diphenylamin	0,5	302
	Brucin	0,06	302
	Naphthylamin und Sulfanilsäure	0,05	304
	Paranitrodiazobenzol	10	305
Salpetrige Säure . .	Naphthylamin und Sulfanilsäure	0,01	306
	1,8-Naphthylendiamin	0,1	307
Phosphorsäure . . .	Ammonmolybdat und Benzidin	0,05	308
Kieselsäure	Ammonmolybdat und Benzidin	0,1	310
Kohlensäure	Natriumcarbonat und Phenolphthalein	4	312
Essigsäure	Lanthannitrat und Jod	50	314
Borsäure	Curcumatinktur	0,02 (Bor)	315
	Chinalizarin	0,06 ,,	317
	Purpurin	0,6 ,,	317
	Alizarin	1 ,,	317
Permangansäure . .	Benzidin	0,5 (Mangan)	317
Selenige Säure . . .	Thioharnstoff	0,05 (Selen)	319



1. 5 γ Ag.
2. 5 γ $SnCl_2$.
3. 2 γ Pb.
4. 2,5 γ Cu.
5. 5 γ MoO_4''.
6. 2,5 γ Mn.
7. 5 γ Ti.
8. 5 γ CrO_3.
9. 2 γ Fe — 2,5 γ Al.
10. Mg-Reagens.
11. Mg-Reaktion.
12. 2 γ $K_4[Fe(CN)_6]$ neben 100 γ KCNS.



1. 2,5 γ Cu.
2. 0,05 γ Cu.
3. Cu neben Ni.
4. Cu neben Co.
5. Cu neben Ag (Legierung).
6. Cu nach Maskierung von Ag (Legierung).
7. Cu neben Au (Legierung).
8. Cu nach Maskierung von Au (Legierung).
9. Cu-Spuren in Mond Nickel.
10. Cu-Spuren in Chrom-Nickel.
11. Cu-Spuren in Rein Zink.
12. Cu-Spuren in Rein Aluminium.
13. Ni-Dimethylgloxim-Reaktion: Verdünnung 1:700.000.

Nachträge und Ergänzungen.

Zu S. 34: Bezüglich der Entstehungsweise von Innerkomplexsalzen mit Oximen sowie über die Koordinationsformel solcher Verbindungen vgl. die nachstehenden Arbeiten:

W. Hieber und F. Leutert, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 1839. 1929.

P. Pfeiffer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 1811. 1930.

P. Pfeiffer und H. Buchholz, J. pr. Ch. (2) 124, 133. 1930.

O. L. Brady und M. M. Muers, J. chem. Soc. London 1930, 1599; Chem. Ztrblt. 1930 II 1861.

Zu Kap. 5: Vgl. auch H. Meerwein: Eigenschaftsänderungen chemischer Verbindungen durch Komplexbildung. Sitzungsber. Ges. Beförderung ges. Naturwissensch. 64, 119. 1930; Chem. Ztrblt. 1930 II 1962.

Zu S. 51, 282, 293: Den Mechanismus der durch Thiosulfate katalysierbaren Jodazidreaktion hat F. Raschig (Ber. Dtsch. chem. Ges. 48, 2088. 1915) durch die nachstehende Reaktionsfolge zu erklären versucht, die zugleich auch einen Einblick in den Mechanismus der jodometrischen Tetrathionatbildung gewährt.

$$Na_2S_2O_3 + J_2 = NaJ + NaJS_2O_3 \quad (1)$$

$$NaJS_2O_3 + NaN_3 = NaJ + 3N + NaS_2O_3 \text{ (Radikal)} \quad (2)$$

$$2NaS_2O_3 + J_2 = 2NaJS_2O_3 \quad (3)$$

Bei Abwesenheit von Natriumazid entfallen die Umsetzungen 2 und 3 und es entsteht aus dem nach 1 gebildeten $NaJS_2O_3$ das Tetrathionat gemäß

$$2NaJS_2O_3 = Na_2S_4O_6 + J_2.$$

Nach bisher nicht veröffentlichten Versuchen, die Herr R. Schacherl mit organischen Schwefelchloriden angestellt hat, spricht für die Wirksamkeit einer Schwefel-Jod-Bindung im Sinne Raschigs der Umstand, daß z.B. das o-Nitrophenylschwefelchlorid $C_6H_4(NO_2)SCl$ tatsächlich mit Natriumazid unter stürmischer Stickstoffbildung reagiert.

Nach kinetischen Messungen unter Verwendung von Natriumazid verläuft die Tetrathionatbildung auch bei einem Überschuß von Jod nach

$$Na_2S_2O_3 + J_2 \rightleftharpoons NaJS_2O_3 + NaJ$$
$$NaJS_2O_3 + Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_2S_4O_6 + NaJ,$$

während für die Jodazidreaktion selbst die Reaktionsfolge

$$SJ + NaN_3 \rightarrow SN_3 + NaJ$$
$$-SN_3 + NaN_3 \rightleftharpoons SNa + 3N_2$$

in Betracht zu ziehen sein dürfte.

Zu S. 52: Die Erhöhung der Reaktionsfähigkeit des Molybdäntrioxyds in der komplexen Phosphormolybdänsäure zeigt sich auch in der neuerdings zur oxydimetrischen P_2O_5-Bestimmung verwerteten Erscheinung, daß SO_2 auf Molybdate ohne Einwirkung ist, hingegen bei Anwesenheit von P_2O_5 kochbeständiges „Molybdänblau" liefert. Vgl. hierzu L. BRESTAK und O. A. DAFERT, Z. angew. Ch. 43, 216. 1929.

Auch in der komplexen Selenmolybdänsäure besitzt das Molybdäntrioxyd eine erhöhte Oxydationsfähigkeit, indem es z. B. Pyrrol zu Pyrrolblau zu oxydieren vermag. Der darauf beruhende Nachweis von seleniger Säure dürfte auch als Tüpfelreaktion ausführbar sein. Vgl. hierzu: R. BERG und E. TEITELBAUM, Mikrochemie, EMICH-Festschrift 1930, S. 23, sowie Nachtrag zu S. 264.

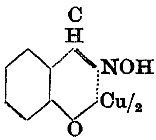
Zu S. 72: Zum Kap. 7 vgl. die interessanten ausführlichen Arbeiten:

W. HIEBER und F. LEUTERT, Zur Kenntnis der spezifischen Wirkung der Oximgruppe auf Metallsalze I und II. Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 2296. 1927; 60, 2310. 1927.

W. HIEBER und F. LEUTERT, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 1839. 1929. Über das komplexchemische Verhalten stereoisomerer Oxime. (Metallreaktionen der Oxime III. Mitt.)

Ferner J. V. DUBSKÝ und M. KURAŠ, Beitrag zum analytischen Studium der Oximreaktionen. Ref. Chem. Ztrblt. 1930 II 553.

Zu S. 158: Ein sehr empfindliches und unter geeigneten Versuchsbedingungen auch streng spezifisches Kupferreagens stellt nach F. EPHRAIM (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 1928. 1930) das Salicylaldoxim dar. Dasselbe liefert mit essigsauren Kupferlösungen einen gelbgrünlichweißen Niederschlag, welchem als Innerkomplexsalz die Koordinationsformel



zukommt. Andere Metallionen liefern mit Salicylaldoxim nur in neutralen oder schwach alkalischen Lösungen Niederschläge.

In Form einer Tüpfelreaktion auf einer schwarzen Tüpfelplatte lassen sich in zunächst neutralisierten, dann mit Essigsäure schwach angesäuerten Lösungen noch 0,5 γ Kupfer (Grenzkonzentration 1 : 100000) erkennen.

Reagens: 1 g Salicylaldehyd (Darstellung vgl. L. CLAISEN und O. EISLEB, Lieb. Ann. 401, 99. 1913) werden in 5 cm^3 kaltem Alkohol gelöst und tropfenweise in 95 cm^3 auf 30 Grad erwärmtes Wasser eingegossen.

Zu S. 211: Über die Verwendung der unter 2 angeführten Mangan-Benzidinreaktion für mineralogische Fragen vgl. M. DOMINIKIEWICZ, Chem. Ztrblt. 1930 II 591.

Zu S. 266: (CN-nachweis) Um Störungen der Benzidinprobe durch oxydierende oder reduzierende Verbindungen auszuschalten, empfiehlt A. SCHAPOWALENKO (vgl. Chem. Ztrblt. 1930 II 588), die mit Benzidin nachzuweisende Blausäure aus der Versuchslösung durch Erwärmung mit Natriumbicarbonat in Freiheit zu setzen.

Auf ein Uhrglas wird ein Tropfen der Probelösung und eine Messerspitze festes $NaHCO_3$ gebracht und das Gemisch mit einem Stück Filtrierpapier bedeckt, das mit einer Kupferacetat-Benzidinacetatlösung befeuchtet ist. Hierauf wird mit einem Uhrglas bedeckt und gelinde erwärmt. In 0,001—0,0001 n-Lösungen ist CN' nach 1—2 Min. an einer Blaufärbung zu erkennen. Befeuchten des Fleckes mit Wasser verstärkt die Farbe.

Zu Kap. 4: Tropfenmethode zum Nachweis von Anionen, welche die Cyangruppe enthalten (A. SCHAPOWALENKO, Ref. Chem. Ztrblt. 1930 II 588). Das gleichzeitige Vorhandensein von $[Fe(CN)_6]''''$, $[Fe(CN)_6]'''$ und CNS' kann folgendermaßen nachgewiesen werden: Filtrierpapier wird mit einer gesättigten Lösung von Bleinitrat getränkt und ein Tropfen der Probelösung aufgetragen. Hierbei wird unlösliches $Pb_2[Fe(CN)_6]$ in der Mitte des Tüpfelfleckes fixiert, während $[Fe(CN)_6]'''$ und CNS' kapillar weiterwandern und nach Aufbringen von wenig Wasser in einer äußeren Randzone verbleiben. Der Tüpfelfleck wird hierauf kreuzweise mit einer Kapillare einmal mit einer $Fe^{\cdots}$-Lösung, dann mit einer $Fe^{\cdot\cdot}$-Lösung durchgestrichen. Bei Anwesenheit der entsprechenden Anionen erhält man einen Farbfleck von Berlinerblau im Zentrum, sowie von Turnbullsblau und Eisenrhodanid am Außenrande des Tüpfelfleckes; auf Cyanionen ist in einer gesonderten Probe zu prüfen.

Die Anwesenheit von oxydierenden und reduzierenden Verbindungen muß in Betracht gezogen werden.

Zu S. 264: Bei dem unter 3 angegebenen Fluornachweis ist nach einer Mitteilung von Herrn Prof. W. GEILMANN, Hannover, die gleichzeitige Anwesenheit von Germaniumsalzen und Chloriden zu beachten, weil dann unter den Versuchsbedingungen flüchtiges $GeCl_4$ entsteht, welches mit Molybdaten eine komplexe Germaniummolybdänsäure bildet; in dieser Verbindung besitzt das Molybdän gleichfalls eine erhöhte Reaktionsfähigkeit und reagiert mit Benzidin analog wie die Silicomolybdänsäure.

Es ist wahrscheinlich, daß diese Bildung einer komplexen Germaniummolybdänsäure auch einen Tüpfelnachweis von Germanium ermöglichen dürfte.

Zu S. 339: Zum Mechanismus der Nickeldimethylglyoximfällung aus cyankalischer Lösung bei Gegenwart von Formaldehyd vgl. ADA PRINS, Chem. Weekbl. 27, 191. 1930; Chem. Ztrblt. 1930 II 1255.

Zu Seite 362: Vgl. ROSSEE und v. MORGENSTERN: Ein vereinfachtes kolorimetrisches Verfahren nach Dr. TÖDT zur Messung der Wasserstoffionenkonzentration geringer Mengen starkgefärbter oder trüber Lösungen. (Chem. Ztg. 51, 302. 1927.)

Ferner KÖHLER: Transportable Betriebsapparatur nach Dr. TÖDT zur kolorimetrischen p_H-Bestimmung nach der Tüpfelmethode. (Chem. Ztg. 52, 152. 1928.)

Autoren-Register.

Sach-Register.